

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

012450536 **Image available**
WPI Acc No: 1999-256644/199922
XRAM Acc No: C99-075309
XRPX Acc No: N99-191213

Carbon nanotube device, especially an electron emitter, and method of manufacture

Patent Assignee: CANON KK (CANO)
Inventor: DEN T; IWASAKI T
Number of Countries: 026 Number of Patents: 002
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 913508	A2	19990506	EP 98308872	A	19981029	199922 B
JP 11194134	A	19990721	JP 98276426	A	19980914	199939

Priority Applications (No Type Date): JP 98276426 A 19980914; JP 97298373 A 19971030

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 913508	A2	E	30 D01F-009/127	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI				
JP 11194134	A		18 G01N-037/00	

Abstract (Basic): EP 913508 A2

NOVELTY - Carbon nanotube device comprises a carbon nanotube bound at its root end to a conductive surface and surrounded at its root end by a wall.

DETAILED DESCRIPTION - A carbon nanotube device comprises a carbon nanotube bounded at one end to a conductive substrate, the root of the nanotube where it is bounded to the substrate being surrounded by a wall. Preferably the nanotube is grown from a catalyst particle deposited on the conductive substrate which is in direct conductive contact with the substrate, or forms a tunnel junction with the substrate via an insulating layer. Method for forming the device comprises: forming carbon nanotube binding sites isolated from each other by walls on a conductive substrate; and growing the nanotubes at the sites.

USE - As an electron emitting device (claimed) for a display device, CRT etc; or as a quantum effect device, micro-machine, bio-device or as an atomic force microscope probe or scanning type tunnel microscope probe.

ADVANTAGE - The device has high directivity and provides high electron emission.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The drawing shows a carbon nanotube device of the invention.

Support substrate (20)
Conductive surface layer (21)
Catalytic fine particle (23)
Carbon nanotube (24)
Wall surrounding the root of the nanotube (22)
pp; 30 DwgNo 5A/15

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Carbon Nanotube Device: The catalyst particle is a metal, preferably cobalt, nickel or iron of particle size 1-100nm preferably 2-50nm, deposited by ac electrodeposition. The insulating wall is formed of alumina and comprises an anodic oxide film formed from an aluminum thin film formed on the substrate. The substrate material includes at least one of titanium, zirconium, niobium, tantalum and molybdenum which may form a conductive bridge between the catalyst particle and the conductive substrate. The insulating wall may alternatively contain silicon. The device comprises multiple nanotubes. Preferred Methods: The nanotube is grown from a catalyst particle deposited at the binding site. An Al film is deposited on the substrate and anodized and a narrow hole is

formed in the resulting alumina film, either partially through the film or fully through the film to the conductive substrate. A catalyst particle is deposited in the hole and the nanotube is grown from the catalyst. The substrate is annealed in H₂ and/or an inert gas at 200-1100degreesC for 5-60 minutes prior to deposition of the catalyst particle. The substrate may alternatively be formed of low-resistance silicon, the narrow hole being formed in the substrate by lithographic patterning. The nanotube is grown from methane, ethylene, acetylene, carbon monoxide or benzene and hydrogen at a pressure of 500-3000Pa and temperature 400-800degreesC.

Title Terms: CARBON; DEVICE; ELECTRON; EMITTER; METHOD; MANUFACTURE

Derwent Class: E36; F01; L03; S02

International Patent Class (Main): D01F-009/127; G01N-037/00

International Patent Class (Additional): C01B-031/02; G01B-007/34;

H01B-001/04; H01J-001/30; H01J-009/02; H01L-029/06; H01L-049/00

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): F01-D09A; L03-C02

Manual Codes (EPI/S-X): S02-A02X

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C106 C810 M411 M424 M720 M740 M904 M905 M910 N204 N209 N212 N213
N224 N441 N513 N514 N515 N520 Q323 Q454 R01669-K R01669-P R05085-K
R05085-P

02 A427 C730 C810 M411 M730 M904 M905 Q421 R03034-K R03034-C

03 A428 C810 M411 M730 M904 M905 Q421 R03084-K R03084-C

04 A426 C810 M411 M730 M904 M905 Q421 R03036-K R03036-C

05 M210 M211 M320 M416 M610 M620 M904 M905 M910 R00323-K R00323-S

06 H7 H721 M210 M212 M320 M416 M610 M904 M905 M910 R00326-K R00326-S

07 H7 H731 M210 M212 M320 M416 M610 M904 M905 M910 R00327-K R00327-S

08 C106 C108 C550 C730 C800 C801 C802 C803 C805 C807 M411 M904 M905
M910 R01423-K R01423-S

09 G000 G100 M280 M320 M414 M510 M520 M531 M540 M610 M904 M905 M910
R00306-K R00306-S

10 C101 C550 C810 M411 M904 M905 R01532-K R01532-S

Derwent Registry Numbers: 0306-S; 0306-U; 0323-S; 0323-U; 0326-S; 0326-U;
0327-S; 0327-U; 1423-S; 1423-U; 1532-S; 1532-U; 1669-P; 1669-U

Specific Compound Numbers: R01669-K; R01669-P; R05085-K; R05085-P; R03034-K
; R03034-C; R03084-K; R03084-C; R03036-K; R03036-C; R00323-K; R00323-S;
R00326-K; R00326-S; R00327-K; R00327-S; R01423-K; R01423-S; R00306-K;
R00306-S; R01532-K; R01532-S

Key Word Indexing Terms:

01 2211-0-0-0-CL, PRD

02 587-0-0-0-CL

03 116-0-0-0-CL

04 90-0-0-0-CL

05 7382-0-0-0-CL

06 1013-0-0-0-CL

07 834-0-0-0-CL

08 783-0-0-0-CL

09 8-0-0-0-CL

10 97153-0-0-0-CL

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-194134

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I	
G 0 1 N 37/00		G 0 1 N 37/00	C
			G
G 0 1 B 7/34		G 0 1 B 7/34	Z
H 0 1 J 1/30		H 0 1 J 1/30	F
9/02		9/02	B
審査請求 未請求 請求項の数49 F D (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-276426

(22) 出願日 平成10年(1998) 9月14日

(31) 優先権主張番号 特願平9-298373

(32) 優先日 平 9 (1997) 10月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 田 透

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 岩崎 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 徳廣

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブデバイス、その製造方法及び電子放出素子

(57) 【要約】

【課題】 カーボンナノチューブの指向性が高く、例えば電子放出素子として用いた場合に電子放出量の多いカーボンナノチューブデバイスを提供する。

【解決手段】 導電性表面を有する基体及び該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備えたカーボンナノチューブデバイスであって、該カーボンナノチューブの導電性表面への結合部が障壁で囲まれているカーボンナノチューブデバイス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性表面を有する基体及び該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備えたカーボンナノチューブデバイスであって、該カーボンナノチューブの導電性表面への結合部が障壁で囲まれていることを特徴とするカーボンナノチューブデバイス。

【請求項2】 該カーボンナノチューブが触媒粒子表面に成長したカーボンナノチューブであって、該触媒粒子が該導電性表面に導通可能に結合している請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項3】 該触媒粒子と該導電性表面との間に絶縁層を有し、該カーボンナノチューブと該導電性表面とはトンネル接合されている請求項2記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項4】 該触媒粒子と該導電性表面との間に絶縁層を有し、該絶縁層は該導電性表面と該触媒粒子とを繋ぐ橋状のバスを有し、該バスは導電性表面を構成する材料を含む請求項2記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項5】 該触媒粒子が、該導電性表面に交流電着法によって形成された金属粒子である請求項2記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項6】 該触媒粒子が、コバルト、ニッケル及び鉄から選ばれる少なくとも1つを含んでいる請求項2記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項7】 該触媒粒子の粒子径が1~100nmである請求項2、5及び6のいずれかの項に記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項8】 該触媒粒子の粒子径が2~50nmである請求項7記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項9】 該障壁がアルミナを含む請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項10】 該障壁が、該導電性表面に形成したアルミニウム膜の陽極酸化膜である請求項9記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項11】 該導電性表面が、該基体に担持されている、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1つを含む層で構成されている請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項12】 該導電性表面が、該基体に担持されているニオブを含む層で構成されている請求項11記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項13】 該障壁がシリコンを含む請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項14】 該障壁が、該導電性表面を構成する材料と同一の材料からなる請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項15】 該導電性表面が、該基体に担持されて

いるチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル及びモリブデンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む層で構成され、該障壁はA1の陽極酸化膜からなり、該カーボンナノチューブは該導電性表面に触媒粒子及び絶縁層を介して結合されており、該絶縁層は該導電性表面と該触媒粒子とを繋ぐ橋状のバスを有し、該バスはチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル及びモリブデンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項16】 該カーボンナノチューブを複数本備え、各々のカーボンナノチューブの該導電性表面への結合部位は該障壁層によって互いに隔離されている請求項1記載のカーボンナノチューブデバイス。

【請求項17】 導電性表面を有する基体及び該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備え、該カーボンナノチューブの該導電性表面への結合部の周囲が障壁で囲まれているカーボンナノチューブデバイスの製造方法であって、導電性表面を有する基体の該導電性表面に、複数の、障壁によって互いに隔離されたカーボンナノチューブ形成領域を形成する工程、及び該カーボンナノチューブ形成領域にカーボンナノチューブを形成する工程を有することを特徴とするカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項18】 該カーボンナノチューブ形成領域を形成する工程が、該導電性表面に触媒粒子を形成する工程を有し、該カーボンナノチューブ形成領域にカーボンナノチューブを形成する工程が該触媒粒子表面からカーボンナノチューブを成長させる工程を有する請求項17記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項19】 該導電性表面を有する基体が低抵抗シリコンからなる基体であり、また該障壁で囲まれた領域に触媒粒子を形成する工程が、該低抵抗シリコン基体の表面に陽極化成によって該低抵抗シリコンによって囲まれた細孔を形成する工程、該基体表面に該触媒粒子の材料からなる層を形成する工程及び該触媒粒子の材料からなる層をアニーリングによって凝集せしめて細孔中に該触媒粒子を形成する工程を有する請求項18記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項20】 該導電性表面を有する基体が低抵抗シリコンからなる基体であり、また該障壁で囲まれた領域に触媒粒子を形成する工程が、該低抵抗シリコン基体の表面をフォトレジストで選択的に被覆する工程、フォトレジストで被覆されていない該低抵抗シリコン基体表面をエッチングして低抵抗シリコンで囲まれた細孔を形成する工程、該フォトレジスト表面及び該細孔表面に該触媒粒子の材料からなる層を形成し、次いで該フォトレジストを除去し、引き続いて該触媒の材料からなる層をアニーリングによって凝集せしめて該細孔中に該触媒粒子を形成する工程を有する請求項18記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項21】 該導電性表面が、該基体に担持されているチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1つを含む導電体層で構成され、また該障壁で囲まれた領域に触媒粒子を形成する工程が、細孔を有する陽極酸化膜を該導電体層表面に形成する工程及び該細孔底部に触媒粒子を形成する工程を有する請求項18記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項22】 細孔を有する陽極酸化膜を該導電体層表面に形成する工程が、該導電体層表面にアルミニウム膜を形成する工程及び該アルミニウム膜を陽極酸化する工程を有する請求項21記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項23】 該アルミニウム膜を陽極酸化する工程が、陽極酸化が導電性表面に到達したことを示す陽極酸化電流の変化を検知したときに該アルミニウム膜の陽極酸化を停止する工程を有する請求項22記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項24】 該導電性表面が、該基体に担持されているチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル及びモリブデンから選ばれる少なくとも1つを含む導電体層で構成され、また該障壁で囲まれた領域に触媒粒子を形成する工程が、該導電体層表面にアルミニウム膜を形成する工程、該アルミニウム膜を陽極酸化して細孔を有するアルミナ膜を形成する工程及び該細孔底部に触媒粒子を形成する工程を有し、かつ該アルミニウム膜を陽極酸化して細孔を有するアルミナ膜を形成する工程が、陽極酸化が導電性表面に到達したことを示す陽極酸化電流の変化を検知したのちも陽極酸化を継続し、該細孔と該導電性表面との間のアルミナ層中に該細孔と該導電性表面とをつなぐチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル及びモリブデンから選ばれる少なくとも1つを含むバスを形成する工程を含む請求項18記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項25】 該アルミニウム膜を陽極酸化して細孔を有するアルミナ膜を形成する工程と該細孔底部に触媒粒子を形成する工程との間に、該バスが形成された基体を水素ガス、不活性ガスまたは水素ガス及び不活性ガスの雰囲気下で加熱する工程を含む請求項24記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項26】 該加熱を200～1100℃で5～60分行なう請求項25記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項27】 該細孔中に触媒粒子を交流電着法によって析出させる請求項18記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項28】 該触媒粒子がCo、Fe及びNiから選ばれる少なくとも1つの元素を含む請求項18乃至21のいずれかの項に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項29】 該触媒粒子の粒子径が1～100nmである請求項18、27及び28のいずれかの項に記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項30】 該触媒粒子の粒子径が2～50nmである請求項29記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項31】 カーボンナノチューブを成長させる工程が、表面に選択的に触媒粒子を有する導電性シリコン基体または絶縁性シリコン基体を原料ガス及び水素ガスを含む圧力が500～3000Paの容器内で、該基体を400～800℃に加熱する工程を含む請求項17記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項32】 該原料ガスがメタン、エチレン、アセチレン、一酸化炭素及びベンゼンから選ばれる少なくとも1つである請求項31記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項33】 該原料ガスがエチレン、アセチレン、及び一酸化炭素から選ばれる少なくとも1つである請求項32記載のカーボンナノチューブデバイスの製造方法。

【請求項34】 導電性表面を有する基体、該基体の該導電性表面に対向する位置にある電極、及び該導電性表面と該電極との間に電位を印加する手段を備え、かつ該導電性基体の該電極に対向する面上に該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備え、該カーボンナノチューブの該導電性表面への結合部の周囲が障壁で囲まれていることを特徴とする電子放出素子。

【請求項35】 該カーボンナノチューブが触媒粒子表面に成長したカーボンナノチューブであって、該触媒粒子が該導電性表面に導通可能に結合している請求項34記載の電子放出素子。

【請求項36】 該触媒粒子と該導電性表面との間に絶縁層を有し、該カーボンナノチューブと該導電性表面とはトンネル接合されている請求項35記載の電子放出素子。

【請求項37】 該触媒粒子と該導電性表面との間に絶縁層を有し、該絶縁層は該導電性表面と該触媒粒子とを繋ぐ橋状のバスを有し、該バスは導電性表面を構成する材料を含む請求項35記載の電子放出素子。

【請求項38】 該触媒粒子が該導電性表面に交流電着法によって形成された金属粒子である請求項35記載の電子放出素子。

【請求項39】 該触媒粒子がコバルト、ニッケル及び鉄から選ばれる少なくとも1つを含んでいる請求項35記載の電子放出素子。

【請求項40】 該触媒粒子の粒子径が1～100nmである請求項35、38及び39のいずれかの項に記載の電子放出素子。

【請求項41】 該触媒粒子の粒子径が2～50nmで

ある請求項40記載の電子放出素子。

【請求項42】 該障壁がアルミナを含む請求項34記載の電子放出素子。

【請求項43】 該障壁が該導電性表面に形成したアルミニウム膜の陽極酸化膜である請求項42記載の電子放出素子。

【請求項44】 該導電性表面が、該基体に担持されているチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1つを含む層で構成されている請求項34記載の電子放出素子。

【請求項45】 該導電性表面が該基体に担持されているニオブを含む層で構成されている請求項44記載の電子放出素子。

【請求項46】 該障壁がシリコンを含む請求項34記載の電子放出素子。

【請求項47】 該障壁が該導電性表面を構成する材料と同一の材料からなる請求項34記載の電子放出素子。

【請求項48】 該導電性表面が、該基体に担持されているチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル及びモリブデンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む層で構成され、該障壁はAlの陽極酸化膜からなり、該カーボンナノチューブは該導電性表面に触媒粒子及び絶縁層を介して結合されており、該絶縁層は該導電性表面と該触媒粒子とを繋ぐ橋状のパスを有し、該パスはチタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル及びモリブデンから選ばれる少なくとも1つの元素を含む請求項34記載の電子放出素子。

【請求項49】 該カーボンナノチューブを複数本備え、各々のカーボンナノチューブの該導電性表面への結合部位は該障壁層によって互いに隔離されている請求項34記載の電子放出素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブを利用したカーボンナノチューブデバイス及びその製造方法に関する。具体的には、量子効果デバイス、電子デバイス、マイクロマシンデバイス、バイオデバイス等の機能性デバイス、更にはカーボンナノチューブの先鋭性を利用した電子源やSTM（走査型トンネル顕微鏡）探針、AFM（原子間力顕微鏡）探針として利用可能な機能性デバイスとして用い得るカーボンナノチューブデバイス及びその製造方法に関する。

【0002】また本発明は、ディスプレイ、陰極線管、エミッタ、ランプ、電子銃等に用いられる電子線放出素子に関する。

【0003】

【従来の技術】繊維状のカーボンを一般的にカーボンファイバーと呼んでいるが、直径数 μm 以上の太さの構造材料として用いられるカーボンファイバーは、従来から何種類もの製法が研究されてきている。その中で現在で

はPAN（ポリアクリロニトリル）系やビッチ系の原料から作製する製法が主流を占めている。

【0004】この製法の概略は、PAN繊維や等方性ビッチ、メソフェーズビッチから紡糸した原料を不融化、耐炭化し800～1400℃で炭素化し、そして1500～3000℃で高温処理する方法である。こうして得られたカーボンファイバーは強度や弾性率等の機械的特性に優れ、且つ軽量なのでスポーツ用品や断熱材、航空宇宙関連や自動車関連の構造材等に複合材料としても利用されている。

【0005】これとは別に、近年発見されたカーボンナノチューブは直径1 μm 以下の太さのチューブ状の材料であり、理想的なものとしては炭素6角網目の面がチューブの軸に平行になって管を形成し、さらにこの管が多重になることもある。このカーボンナノチューブはカーボンでできた6角網目の繋り方や、チューブの太さにより金属的あるいは半導体的なことが理論的に予想され、将来の機能材料として期待されている。

【0006】カーボンナノチューブの合成には、アーク放電法を利用するのが一般的になっているが、この他レーザー蒸発法や熱分解法、プラズマ利用等が近年研究されてきている。ここで近年開発されたカーボンナノチューブについて概説する。

【0007】（カーボンナノチューブ）直径がカーボンファイバーよりも細い1 μm 以下の材料は、通称カーボンナノチューブと呼ばれ、カーボンファイバーとは区別されているが、特に明確な境界はない。狭義には、カーボンの6角網目の面が軸とほぼ平行である材料をカーボンナノチューブと呼び、カーボンナノチューブの周囲にアモルファスなカーボンが存在する場合もカーボンナノチューブに含めている。

【0008】一般的に狭義のカーボンナノチューブはさらに分類され、6角網目のチューブが1枚の構造のものはシングルウォールナノチューブ（SWNTと略称する）と呼ばれ、一方多層の6角網目のチューブから構成されているものはマルチウォールナノチューブ（MWNTと略称する）と呼ばれている。どのような構造のカーボンナノチューブが得られるかは、合成方法や条件によってある程度決定されるが、同一の構造のカーボンナノチューブのみを生成することは未だにできていない。

【0009】これらのカーボンナノチューブの構造を簡単にまとめると図1に示すようになる。図1(a)～(d)中、左側の図はカーボンナノチューブやカーボンファイバーの横断面を示す模式断面図であり、右側の図はその縦断面を示す模式断面図である。図中、11はカーボンファイバーを、12a～12cはカーボンナノチューブを示す。

【0010】カーボンファイバーは径が大きく、軸に平行で円筒状の網目構造が発達していない図1(a)に示すような形状を有し、触媒を利用した気相熱分解法では

図1(b)のようにチューブの中心付近に軸に平行で且つチューブ状の網目構造があるが、その周囲に乱れた構造の炭素が多く付着している場合が多い。

【0011】アーク放電法等では図1(c)に示すように中心に軸に平行で且つチューブ状の網目構造が発達し、周囲のアモルファス状のカーボンの付着量も少ないMWNTになる。またアーク放電法やレーザー蒸発法では図1(d)のように多重になっていないチューブ状網目構造が発達し、所謂SWNTが得られ易い。

【0012】上記のカーボンナノチューブの製法として現在主に3種類用いられている。それはカーボンファイバーでの気相成長法と類似の方法、アーク放電法、およびレーザー蒸発法である。またこの上記3種類以外にもプラズマ合成法や固相反応法が知られている。

【0013】ここでは代表的な3種類について以下に簡単に説明する。

(1) 触媒を用いる熱分解法

この方法は、カーボンファイバー気相成長法とほぼ同じである。このような製法は、C. E. SNYDERらによるInternational PatentのWO 89/07163 (International Publication Number)に記載されている。反応容器の中にエチレンやプロパンを水素と共に導入し、同時に金属超微粒子を導入するが、原料ガスはこれ以外にもメタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素やエチレン、プロピレン、ベンゼン、トルエン等の不飽和炭化水素、アセトン、メタノール、一酸化炭素等の酸素を含む原料でもかまわないと示されている。

【0014】また、原料ガスと水素の比は1:20~20:1が良好であり、触媒はFeや、FeとMo、Cr、Ce、Mnの混合物が推奨されており、それをヒュームド(fumed)アルミナ上に付着させておく方法も提唱されている。反応容器は550~850℃の範囲で、ガスの流量は1インチ径当り水素が100sccm、炭素を含む原料ガスが200sccm程度が好ましく、微粒子を導入して30分~1時間程度でカーボンチューブが成長する。

【0015】こうして得られるカーボンチューブの形状は直径が3.5~75nm程度であり、長さは直径の5~1000倍に達する。カーボンの網目構造はチューブの軸に平行になり、チューブ外側の熱分解カーボンの付着は少ない。

【0016】また生成効率はよくないもののMoを触媒核にし、一酸化炭素ガスを原料ガスにして1200℃で反応させるとSWNTが生成されることが、H. Dai("Chemical Physics Letters" 260, 1996, p471~475)らによつて報告されている。

【0017】(2) アーク放電法

アーク放電法は、Iijimaにより最初に見い出され、詳細は、Nature (Vol. 354, 1991, p56~58)に記載されている。アーク放電法とは、アルゴン100Torrの雰囲気中で炭素棒電極を用いて直流アーク放電を行うという単純な方法である。カーボンナノチューブは負の電極の表面の一部分に5~20nmの炭素微粒子と共に成長する。このカーボンチューブは直径4~30nmで長さ約1μm、2~50μmのチューブ状のカーボン網目が重なった層状構造であり、そのカーボンの網目構造は軸に平行に螺旋状に形成されている。

【0018】螺旋のピッチはチューブごと、またチューブ内の層ごとに異なっており、また多層チューブの場合の層間距離は0.34nmとグラファイトの層間距離にほぼ一致する。チューブの先端はやはりカーボンのネットワークで閉じている。

【0019】またT. W. Ebbesenらはアーク放電法でカーボンナノチューブを大量に生成する条件を"Nature" (Vol. 358, 1992, p220~222)に記載している。陰極に直径9mm、陽極に直径6mmの炭素棒を用い、チャンパー中で1mm離して対向するように設置し、ヘリウム約500Torrの雰囲気中で約18V、100Aのアーク放電を発生させる。

【0020】500Torr以下だとカーボンナノチューブの割合は少なく、500Torr以上でも全体の生成量は減少する。最適条件の500Torrだと生成物中のカーボンナノチューブの割合は75%に達する。投入電力を変化させたり、雰囲気アルゴンにしてもカーボンナノチューブの収集率は低下した。またナノチューブは生成したカーボンロッドの中心付近に多く存在する。

【0021】(3) レーザー蒸発法

レーザー蒸発法はT. Guoらにより、"Chemical Physics Letters" (243, 1995, p49~54)に報告されて、さらにA. Thessらが、"Science" (vol. 273, 1996, p483~487)にレーザー蒸発法によるロープ状SWNTの生成を報告している。この方法の概略は以下のとおりである。

【0022】まず、石英管中にCoやNiを分散させたカーボンロッドを設置し、石英管中にArを500Torr満たした後、全体を1200℃程度に加熱する。そして石英管の上流側の端からNdYAGレーザーを集光してカーボンロッドを加熱蒸発させる。そうすると石英管の下流側にカーボンナノチューブが堆積する。この方法はSWNTを選択的に作製する方法としては有望であり、また、SWNTが集まってロープ状になり易い等の特徴がある。

【0023】次にカーボンナノチューブの応用について

従来技術を説明する。

(カーボンナノチューブの応用)現時点ではカーボンナノチューブの応用製品は出ていないが、応用化へ向けた研究活動は活発である。その中で代表的な例を以下に簡単に説明する。

【0024】(1) 電子源

カーボンナノチューブは先端が先鋭で、且つ電気伝導性があるため電子源としての研究例が多い。W. A. de Heerらは、“Science” (Vol. 270, 1995, p1179)で、アーク放電法で得られたカーボンナノチューブを精製しフィルターを通して基板上に立て電子源とした。この報告では電子源はカーボンナノチューブの集団となっているが、 1cm^2 の面積から700Vの電圧の印加により100mA以上の放出電流が安定して得られたと示されている。

【0025】また、A. G. Rinzierらは、“Science” (Vol. 269, 1995, p1550)にて、アーク放電法で得られたカーボンナノチューブの1本を電極に取り付けて特性を評価したところ、約75Vの電圧印加により先端の閉じたカーボンナノチューブからは約1nA、先端の開いたカーボンナノチューブからは約0.5 μ Aの放出電流が得られたと示されている。

【0026】(2) STM、AFM

H. Daiらは、“Nature” (384, 1996, p147)においてカーボンナノチューブのSTM、AFMへの応用について報告している。カーボンナノチューブはアーク放電法で作製されたもので、先端部分は直径約5nmのSWNTになっている。チップ(tip)が細く、しなやかであるため、試料の隙間部分の底でも観察でき、先端のチップクラッシュ(tip crash)のない理想的なチップ(tip)が得られるといわれている。

【0027】(3) 水素貯蔵材料

A. C. DillonらはSWNTを用いることにより、ピッチ系の原料から生成したカーボンと比較して数倍の水素分子が貯蔵できることを“Nature” (Vol. 386, 1997, p377~379)に報告している。まだ応用への検討が始まったばかりではあるが、将来的には水素自動車等の水素貯蔵材料として期待されている。

【0028】従来技術のカーボンナノチューブの構成や製法では、得られるカーボンナノチューブは太さも方向もかなりランダムなものであり、また成長直後ではカーボンナノチューブに電極は接合されていない。すなわちカーボンナノチューブは利用に際して、合成後に回収して精製し、さらに利用する形態に合わせて特定の形状に形成しなければならない。

【0029】例えば、電子源として利用しようとする場合には、A. G. Rinzierらは、“Science”

(Vol. 269, 1995, p1550~1553)に示されているようにカーボンファイバーの1本を取り出し、片方を電極に接着することが必要としている。

【0030】また、Walt A. de Heerらは、“Science” (Vol. 270, 1995, p1179~1180)および“Science” (Vol. 268, 1995, p845~847)に示されるように、アーク放電で作製したカーボンナノチューブを精製した後、セラミックフィルターを用いて基板上にカーボンナノチューブを立たせる工程が必要としている。この場合には積極的に電極とカーボンナノチューブを接合してはいない、また利用するカーボンナノチューブは相互に複雑に絡み合い易く、個々のカーボンナノチューブの特性を十分発現できるデバイスではなかった。

【0031】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの様な問題に鑑みなされたものであり、カーボンナノチューブの指向性が高く、例えば電子放出素子として用いた場合に電子放出量の多いカーボンナノチューブデバイスを提供することを目的とする。また本発明は、導電性表面に導通可能なようにカーボンナノチューブが結合し、且つ該カーボンナノチューブの指向性が高いカーボンナノチューブデバイスの製造方法を提供することを他の目的とする。更に本発明は、電子放出量が多い、高性能な電子放出素子を提供することを目的とする。

【0032】

【課題を解決するための手段】そしてかかる目的を達成することのできる本発明のカーボンナノチューブデバイスは、導電性表面を有する基体、及び該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備えたカーボンナノチューブデバイスであって、該カーボンナノチューブの導電性表面への結合部が障壁で囲まれていることを特徴とするものである。

【0033】該障壁を、アルミナもしくはシリコンを含む層で形成することは、導電性表面に結合したカーボンナノチューブの高密度化を図るうえで好ましい。またアルミナを含む障壁は、例えば該導電性表面上にアルミニウム薄膜を形成した後、該アルミニウムを陽極酸化することによって得られる。そしてこのとき該導電性表面を、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1つの元素、特にニオブを含む層で構成されているようにすることは好ましい。なぜならアルミニウム薄膜の陽極酸化時にも該導電性表面を予め保護しておく必要がないためである。

【0034】また上記の目的を達成することのできるカーボンナノチューブデバイスの製造方法は、導電性表面を有する基体、及び該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備え、該カー

ボンナノチューブの該導電性表面への結合部の周囲が、障壁で囲まれているカーボンナノチューブデバイスの製造方法であって、導電性表面を有する基体の該導電性表面に、複数の、障壁によって互いに隔離されたカーボンナノチューブ形成領域を形成する工程、及び該カーボンナノチューブ形成領域にカーボンナノチューブを形成する工程を有することを特徴とするものである。

【0035】更に上記の目的を達成することのできる電子放出素子は、導電性表面を有する基体、該基体の該導電性表面に対向する位置にある電極、及び該導電性表面と該電極との間に電位を印加する手段を備え、かつ該導電性基体の該電極に対向する面上に該導電性表面に導通可能なように一端が結合しているカーボンナノチューブを備え、該カーボンナノチューブの該導電性表面への結合部の周囲が障壁で囲まれていることを特徴とするものである。

【0036】そしてこのような本発明によれば、カーボンナノチューブを導電性基体上に形成する際の該カーボンナノチューブの方向性を障壁によって制御することできる。その結果として電子放出特性に優れた電子放出素子や、像が良好で、且つ強度のあるSTMやAFM等の探針等に好適に用いられるカーボンナノチューブデバイスを得ることができる。

【0037】また該障壁をアルミナもしくはシリコンを含む層とした場合は、導電層表面に複数本のカーボンナノチューブが結合し、各々のカーボンナノチューブの結合部が該障壁によって互いに隔離された構成のカーボンナノチューブデバイスを効率的に形成できる。このようなデバイスは方向性の揃った、互いに隔離されたカーボンナノチューブを高密度に備えている為、電子放出素子やSTMやAFM等の探針等への適用により適したものとなる。

【0038】更に該導電性表面が、該基体に担持されている、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1つを含む層で構成するようにした場合、本発明にかかるカーボンナノチューブを容易に形成できる。即ち、該障壁層をアルミニウム薄膜の陽極酸化によって形成する場合に該陽極酸化によって細孔を有するアルミナ薄膜が形成されるが、該細孔の底部を該電極表面となるように陽極酸化を行なっても該導電性表面が損なわれることがなく、その結果として該導電性表面に導通可能に結合したカーボンナノチューブを容易に形成できるものである。

【0039】なお上記した種々の本発明において、基体の導電性表面に導通可能にカーボンナノチューブの一端が結合しているとは、カーボンナノチューブが導電性表面に直接結合している態様だけでなく、絶縁層を介してトンネル効果によってカーボンナノチューブが導電性表面に導通可能に結合されている態様、及び導電性表面を構成する元素を含むバスを含む絶縁層を介してカーボ

ンナノチューブが導電性表面に導通可能に結合されている態様をも包含する。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0041】図2(a)～(d)及び図3(a)～

(d)は各々本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスの各実施態様の概略断面図である。なお本発明においてカーボンナノチューブとは、カーบอนを主成分とする材料からなる円筒状の構造を少なくとも一部に備えた構造体であって、特に円筒部分の直径が $1\mu\text{m}$ 以下である構造体を指す。

【0042】図2及び図3に於いて、20は基体、21は基体20の導電性表面を構成する層、24は該導電性表面に導通可能に結合されているカーボンナノチューブ、23は該カーボンナノチューブと該導電性表面との間にある触媒超微粒子、そして22はカーボンナノチューブ24の導電性表面21への結合部(roo t)の周囲を取り囲む障壁である。

【0043】図2(a)は、基体20上に該基体の導電性表面を構成する層21が形成され、該導電性表面を構成する層21の表面には触媒超微粒子23を介してカーボンナノチューブ24が結合されており、カーボンナノチューブ24の導電性表面への結合部分は障壁22によって囲まれている。

【0044】図2(b)は基体20自身が導電性表面を備え、この導電性表面に触媒超微粒子23を介してカーボンナノチューブが結合しており、カーボンナノチューブ24の導電性表面への結合部分は障壁22によって囲まれている。

【0045】また、図2(c)は障壁22と導電性表面を構成する層21とが半導体からなる半導体障壁25で構成される態様であり、また図2(d)は導電性表面を有する基体20と障壁22とが半導体からなる半導体障壁25で構成される態様である。

【0046】上記の例ではカーボンナノチューブと導電性表面との間の接合は、電気的に接合が十分とれているオーミック接合からショットキー接合等があり、触媒や導電性表面を構成する層の組成や作製条件により接合特性が変化する。

【0047】図3はカーボンナノチューブがトンネル接合によって導電性表面に導通可能に接合され、該接合部が障壁22によって取り囲まれている例を示してある。図3中、35は絶縁層である。

【0048】図3(a)は基体の導電性表面を構成する層21の上に表面酸化層等の絶縁層35があり、その上に触媒超微粒子23があり、その触媒超微粒子23からカーボンナノチューブが成長している例を示してある。図3(b)は絶縁層35がカーボンナノチューブ結合部を取り囲む障壁の側面にも形成されている例であり、図3(c)は導電性表面を構成する層21の表面がむき出

しになっている、カーボンナノチューブ24の結合部分にのみ絶縁層35が形成されている場合であり、図3(d)は基体20、導電性表面を構成する層21、障壁22が半導体からなる半導体障壁25で構成され、その表面に絶縁層35が形成されている例である。

【0049】これらの例では全てトンネル接合型を示しており、最適な絶縁層の厚みは駆動電圧、絶縁層の組成や構造に依存するが、おおそサブnm～数10nm、具体的には1～10nmが好ましい範囲である。絶縁層の組成としては例えば酸化シリコン、酸化チタン、アルミナ等が挙げられる。そして絶縁層は、例えば図3

(a)の構成であれば導電性表面に障壁22を形成する前に導電性表面を酸化することで形成できる。又、図3(b)及び(c)の構成であれば、障壁22の形成後に障壁層22と導電性表面又は導電性表面を酸化することで形成できる。

【0050】この図2及び図3に示した構成は一例であつて、例えば図9に示すような構成もまた本発明の範囲内のものである。図9において91は導電性表面を構成する層21上に形成された絶縁層であり、この態様では障壁22をも兼ねている。そして53は該絶縁層中に形成された細孔である。そして93は導電性表面と細孔底部とを繋ぐ橋状のバスである。そしてこのような細孔の底部に触媒超微粒子23が設けられ、その触媒超微粒子表面からカーボンナノチューブ24が細孔53の壁に沿って、基体表面に対し垂直に成長している。バス93によって細孔底部に形成された触媒超微粒子23と導電性表面を構成する層21との間の導電性が改善されている。

【0051】図9に示すカーボンナノチューブデバイスは導電性表面とカーボンナノチューブとがバス及び触媒超微粒子を介して導通させられており、そのカーボンナノチューブの導電性表面への結合部が障壁、例えば細孔の壁によって取り囲まれた構成を備えており、図2及び図3とは異なる構成を備えた、本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスの他の実施態様である。

【0052】上記各実施態様に於て基体20に関して、例えば図2(a)或いは図3(a)～(c)又は図9及び11に記載したように、導電性表面を構成する層21を別途設ける場合には、カーボンナノチューブの形成条件や、障壁22の形成条件(例えば陽極酸化等の条件等)による影響を受けない限り、その材料は特に限定されず、具体的には例えばシリコン等が挙げられる。

【0053】また図2(b)、(c)、図2(d)或いは図3(d)に記載した構成のカーボンナノチューブデバイスにおいては、例えばp型シリコンやn型シリコン等の半導体からなる基体が好適に用いられる。

【0054】障壁22はデバイス化したときに要求される絶縁性やカーボンナノチューブ成膜時の耐熱性を考慮すると、アルミナ若しくはシリコンを主体とする材料

で構成されていることが好ましい。ここでシリコンを主体とする材料とは、例えばシリコン、酸化シリコン及び炭化シリコン(SiC)等から選ばれる少なくとも1つを含んでいることを意味する。そしてこのような材料で構成される障壁は、カーボンナノチューブの導電性表面への結合部位を取り囲むように形成することで、例えばカーボンナノチューブ成長時の成長方向をガイドする役割を果たす効果を有している。

【0055】このようにカーボンナノチューブの導電性表面への結合部を取り囲む障壁層を作製するには、例えば一般的なフォトリソグラフィックプロセスや電子線描画等の一般的なパターンニング法によっても形成することができる。また高密度にカーボンナノチューブが形成されている導電性表面の、各々のカーボンナノチューブの導電性表面への結合部を障壁で取り囲み、各々の結合部が障壁層で隔離されたような構成(図5参照)のカーボンナノチューブデバイスを得る場合には、障壁にアルミニウム(Al)の陽極酸化によって得られるアルミナやシリコン(Si)の陽極酸化によって得られるシリコンもしくは酸化シリコン等が好適に用いられる。

【0056】Alの陽極酸化法とは、例えばシュウ酸の溶液中でAlを陽極、Pt等を陰極とし40V程度の電圧を印加してAlの表面を酸化する方法である。この方法では、Alの表面に直径が数nm～数10nmの細孔が得られ、表面は同時に酸化されアルミナとなる。

【0057】例えば導電性表面にアルミニウム薄膜を形成した後、このアルミニウム薄膜を陽極酸化し、この時にAlの陽極酸化膜(アルミナ膜)に形成される細孔内にカーボンナノチューブを該導電性表面から成長させることによって本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスを得ることができる。このとき、導電性表面をチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、モリブデン(Mo)、銅(Cu)及び亜鉛(Zn)から選ばれる少なくとも1つの元素を含む層、特にNbからなる層で構成することが好ましい。

【0058】即ち、このような材料で導電性表面を形成した場合、Alの陽極酸化の際にアルミナ膜に形成される細孔が消滅したり、導電性表面から剥離してしまうことがない。又、後に行なうカーボンナノチューブ成膜時の高温に対する耐熱性にも優れている。

【0059】又、このような材料で導電性表面を形成した場合、Al膜の酸化終了後も陽極酸化を継続することによって、図9に示した様に、細孔53と、導電性表面を構成する層21との間に存在するアルミナ膜中に、細孔53の底部と導電性表面をつなぐ橋状の、導電性表面を構成する材料を含むバス93を形成することができる。そしてこのバス93は細孔53の底部と導電性表面との間の導電性を向上させられる為、本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスを電子放出素子に適用する

場合には導電性表面を上記の材料とすることは特に好ましい。

【0060】また、Siの陽極化成はふっ酸溶液中でSi基板を陽極、白金を陰極として数10mA/cm²の電流を流す方法であり、この方法によって例えば図6に示す様に、シリコンもしくは酸化シリコンで互に隔離された複数の細孔をSi基板表面に形成することができる。

【0061】そこで例えば基体として導電性シリコン基板(p型Si等)を用意し、該導電性シリコン基板表面を陽極化成してシリコン又は酸化シリコンで隔離された細孔を形成し、この細孔の底部からカーボンナノチューブを成長させることによって本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスを得ることができる。

【0062】上記した様にAlの陽極酸化やSiの陽極化成によって得られた細孔にカーボンナノチューブを形成する場合には、細孔底部、即ち導電性表面に触媒の超微粒子を形成し、この触媒超微粒子表面にカーボンナノチューブを成長させていくことが好ましい。触媒として用いることのできる材料の例としては、例えば鉄(Fe)、コバルト(Co)又はニッケル(Ni)が挙げられる。

【0063】触媒超微粒子のサイズとしては例えば粒子径が1nm~10nm、特に2~50nmの範囲が好ましい。このような材料及びサイズの触媒はカーボンナノチューブの径を例えば電子放出効率に優れたサイズとすることができる。

【0064】この様な触媒超微粒子の細孔への埋め込み方法としては例えば交流電着法が有効に用いられる。例えばCo超微粒子を作製する場合であれば、CoSO₄・7H₂O=5%、H₃BO₃=2%の水溶液中で該導電性表面と対向電極との間に15V前後の交流(50Hz)電圧を印加すればよい。この方法によれば、例えばAlの陽極酸化によって形成される小さな細孔にも触媒超微粒子を導入することができる。

【0065】細孔に触媒超微粒子を導入する他の方法としては、例えば細孔及び障壁を有する導電性表面にFe、Co又はNiなどを蒸着し、この蒸着膜を熱凝集させる方法が挙げられる。

【0066】この様にして形成される障壁によって取り囲まれている導電性表面、或は障壁によって取り囲まれ、触媒が設けられた導電性表面にカーボンナノチューブを成長させる方法としては、例えば基体を原料ガスの他、希釈ガスや成長促進ガス等を加えたガス雰囲気中で加熱処理する方法が有効である。原料ガスとしてはカーボンを含むガスの多くが利用可能である。

【0067】例えば、炭素と水素のみからなるメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン等やその他の元素を含むベンゾニトリル、アセトン、

エチルアルコール、メチルアルコール、一酸化炭素等が挙げられる。

【0068】これらの中で好ましい原料は基体の種類や成長核等の組成や成長温度や圧力によって若干異なるものの、炭素と水素および酸素からなる原料の方が不純物が入りにくくてよい。

【0069】またカーボンナノチューブの低温での成長という点から考えるとエチレン、アセチレン、一酸化炭素が好ましい。成長または成長促進ガスとしては水素が挙げられるが、水素の有効性は原料ガスや反応温度、成長核の組成等に依存するので、特になくてもかまわない。また希釈ガスは成長が速すぎる場合や、原料ガスの毒性や爆発性を緩和したい場合に有効であり、アルゴンやヘリウム等の不活性ガスや窒素等が挙げられる。

【0070】次に図5に示す、本発明に係るカーボンナノチューブデバイスの製造方法の一実施態様について詳細に説明する。

【0071】図5は、アルミナ細孔を用いた縦型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを示す工程図である。まず、図5(a)に示すように、例えばSiウェハー基板上に、Ti、Zr、Nb、Ta、Mo、Cu或はZnを主成分とする膜を成膜した後、空気中に出さずにAl膜を成膜する。この成膜方法としては、例えば複数のターゲットを有するスパッタリング装置による逐次スパッタリング法が挙げられる。

【0072】次に、Alを陽極酸化するために基体を、例えば0.3Mのシュウ酸溶液に浸し、17℃に保持したまま基体を陽極、Ptを陰極として40Vの電圧を印加すると、図10に示すように、最初Alの表面が酸化され電流値が減少するが、Al膜の酸化に伴う細孔の形成と共に電流値は増大して一定となる。その後、Al膜の酸化が終了すると、導電性表面を構成する材料に依存して電流値が変化する。例えば導電性表面を構成する層として、Ti、Zr、Nb、Ta或いはMoを用いた場合には、図10(a)に示すように陽極酸化電流が減少を示す。一方、導電性表面を構成する層をCuやZnで形成した場合には、図10(b)に示したように、陽極酸化電流は一度増加したのち減少を示す。そして導電性表面を構成する材料の選択と、陽極酸化の停止時期の制御によって、図2、図3及び図9の何れかに示したカーボンナノチューブデバイス用の構造体を製造することが可能である。

【0073】例えば、導電性表面をTi、Zr、Nb、Ta或いはMoで構成し、該導電性表面に形成したAl膜の陽極酸化を、陽極酸化電流曲線が低下する直前で停止した場合、図5(b)に示した様に、導電性表面に形成したAl層26はその厚さ方向に全て酸化されてアルミナとなり、また細孔53は導電性表面21までは到達しておらず、細孔53の底部と導電性表面との間には約1~10nmの厚さでアルミナが存在するような構造体

を得ることができる。そしてこの構造体はカーボンナノチューブと導電性表面とがトンネル効果によって導通してなる図3(b)のカーボンナノチューブデバイスにおいて障壁22と絶縁層35とが同一材料で構成されたカーボンナノチューブデバイス用の構造体として用いることができる。

【0074】また導電性表面をTi、Zr、Nb、Ta或いはMoで構成し、該導電性表面に形成したAl膜の陽極酸化を陽極酸化電流曲線が低下し始めた後に停止した場合、図9に示したように導電性表面と細孔53の底部との間にバス93を形成することができる。このバス93は、材料解析の結果、導電性表面を構成する材料、即ちTi、Zr、Nb、Ta或いはMoと酸素を含むことが分かっており、そしてこのバスの形成によって導電性表面と細孔との間の導電性を大幅に向上させる事ができる。その結果、細孔への触媒微粒子の電着の効率の向上、更には細孔にカーボンナノチューブを形成したときの導電性表面とカーボンナノチューブとの間の導電性の大幅な向上を図ることができる。

【0075】ここでバスが形成される理由は明らかでないが、Al膜の陽極酸化によって細孔が形成されていく過程においては細孔底部ではアルミナの電解液中への溶出が起り、また陽極酸化界面(アルミナとAlの界面)ではAlの酸化に伴ってAlイオンが電界によって陽極酸化されたAl部分を通して電解液中に引き出される現象が観察されている。このことから、Al膜の陽極酸化が終了した後も陽極酸化を続けると、陽極酸化が導電性表面にまで到達し導電性表面を構成する材料(例えばTi、Zr、Nb、Ta或いはMo等)を細孔底部のアルミナ層を介して電解液中に引き出そうとする作用が生じると考えられる。そしてTi、Zr、Nb、Ta或いはMo等の酸化物は化学的に安定で、電解液には容易には溶解しないため、細孔底部のアルミナ中にバスとして残留するものと考えられる。

【0076】ところでバスが形成された構造体を水素ガス、不活性ガス又は水素ガス及び不活性ガスの雰囲気下でアニール処理を施した場合、該構造体の導電性表面と細孔53との間の導電性を更に向上させることが可能である。このアニール処理によって該構造体の導電性表面と細孔53との間の導電性がより改善される理由は明らかでないが、バスが還元されるためであると考えられる。

【0077】そして該構造体の導電性表面と細孔53との間の導電性のより一層の改善は、細孔底部への触媒超微粒子の電着効率を向上させ、また細孔にカーボンナノチューブを形成したのちの導電性表面と該カーボンナノチューブとの間の導電性をより一層の向上させるものであり、本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスを電子放出素子に適用する場合には特に採用することの好ましいプロセスである。なおアニールの温度としては例

えば200~1100℃、時間は5~60分が好ましい。

【0078】更に導電性表面をCuやZnで構成し、陽極酸化電流が低下し始めた後に陽極酸化を停止した場合には、図11に示すように、細孔53が導電性表面にまで到達した構造体を得られる。そしてこの構造体は図2(a)に示したようにカーボンナノチューブが導電性表面露出面に直接結合したカーボンナノチューブ用の構造体として用いることができる。

【0079】ここで上記した各々の態様にかかる構造体において、細孔は例えば5wt%程度のリン酸溶液中に浸漬することによってその直径を広げることも可能である。

【0080】次いで前記した方法を用いて細孔中に触媒超微粒子を埋め込み、細孔中に埋め込んだ触媒超微粒子表面からカーボンナノチューブデバイスを成長させることによって図2、図3あるいは図9に示した様なカーボンナノチューブデバイスが得られる。

【0081】カーボンナノチューブの成長は、例えば図4に示すような反応装置を用いて行うことができる。ここで図4について説明する。図4中41は反応容器であり、42は基体、43が赤外線吸収板であり基体ホルダーの役割も担っている。44はエチレン等の原料ガスを導入する管であり、基体付近での原料ガス濃度が均一になるよう配置されていることが好ましい。45は水素等の反応促進ガスやヘリウム等の希釈ガスを導入するガス導入管であり、赤外線透過窓49が原料ガスの分解で曇ることの防止にも役立つように窓付近に配置されている。

【0082】46はガスの排気ラインであり、ターボ分子ポンプやロータリーポンプへと接続されている。47は基板加熱用の赤外線ランプであり、48は赤外線を効率よく赤外線吸収へ集めるための集光ミラーである。図では省略してあるが、この他容器内の圧力をモニターする真空ゲージや基体の温度を測定する熱電対等が組み込まれている。

【0083】もちろんここで説明した装置ばかりでなく、外部から全体を加熱する電気炉型の装置であってもかまわない。実際のカーボンナノチューブの成長では、例えば原料ガスにエチレンを原料ガス導入管44から10sccm導入し、成長促進ガスおよび希釈ガスのガス導入管45から水素を10sccm導入し、容器内の圧力を1000Paにして、赤外線ランプにより基体を700℃にして60分間反応させる。

【0084】このようにして得られるカーボンナノチューブの径は触媒超微粒子の径やその他の反応条件に依存するが、例えば数nm~サブミクロンの直径を有し、長さは数10nm~数10μmになる。またチューブの片端が既に基体の導電性表面に導通可能に結合しているの

クロマシンの振動子や各種電極等の応用には特に都合がよい。またカーボンが化学的にも安定で且つ高強度なため、基体表面の改質としても利用可能である。

【0085】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

【0086】実施例1

(1) 基体として清浄な表面を有するSiウェハース基板を用意し、該Siウェハース表面にRFスパッタリング法によりTiを厚さ100nmに成膜した。スパッタリング条件は、RF電力：400W、Arガス分圧：5mm Torrとした。Tiを成膜したのち、同じ装置内で、ターゲットをAlに変えて、同じスパッタリング条件にてAl膜を厚さ1μmに成膜し、図5(a)に示す基体を作製した。

【0087】またTi薄膜を、Zr、Nb、Ta、Mo、Cu、Zn、PdまたはAu薄膜に変えた以外は上記と同様にして図5(a)に示す積層構造を有する基体を作製した。

【0088】これらの基体を各々0.3Mのシュウ酸溶液に浸漬し、17℃に保持したまま基体を陽極に、Ptを陰極にして40Vの電圧を印加してAlの陽極酸化を行なった。図10に示したように電圧印加により最初急速にAlの表面が酸化され陽極酸化電流は減少するが、Al膜が酸化され細孔が形成され始めると電流値はほぼ一定の値を示すようになった。その後、導電性表面を構成する層をTi膜、Zr膜、Nb膜、Ta膜及びMo膜とした各々の基体については図10に曲線(a)で示したように急速に電流値が減少した後に陽極酸化を停止した。その間約10分間であった。ここでこれらの基体をグループ①の基体と称することにする。

【0089】また導電性表面を構成する層をCu膜及びZn膜とした各々の基体については、図10の曲線(b)で示したように一度電流値が上昇したのち低下したときに陽極酸化を停止した。その間約10分であった。ここでこれらの基体をグループ②の基体と称することにする。

【0090】更に導電性表面を構成する層をPd膜及びAu膜とした各々の基体については、図10の曲線(c)に示したように急速に電流値が増大した後に陽極酸化を停止した。この間約10分であった。ここでこれらの基体をグループ③の基体と称することにする。

【0091】次に、上記グループ①、②及び③の基体について、透過型電子顕微鏡を用いてその構成を解析したところ、グループ①の基体については図9に示したように導電性表面上のアルミニウム膜はその厚さ方向に完全に酸化され、また細孔53は導電性表面には到達していなかった。そして導電性表面と細孔底部との間には導電性表面を構成する金属(例えばTi、Zr、Nb、TaまたはMo)を含む橋状のパスが形成されていることが

確認された。

【0092】グループ②の基体については、導電性表面上のAl膜はその厚さ方向に完全に酸化され、また細孔は図2(a)に示したように導電性表面にまで到達していることが確認された。

【0093】またグループ③の基体については、導電性表面のAl膜は酸化されたものの、細孔は消滅していた。細孔が消滅した理由は明らかでないが、導電性表面が電解液と反応して大電流が発生し、その際酸素ガスなどが発生し細孔が破壊されてしまったものと考えられる。

【0094】(2) Siウェハース基体表面にTi膜、Zr膜、Nb膜、Ta膜及びMo膜を形成した図5(a)に示す積層体を上記(1)と同様にして作製した。これらの基体を各々0.3Mのシュウ酸溶液に浸漬し、17℃に保持したまま基体を陽極に、Ptを陰極にして40Vの電圧を印加してAlの陽極酸化を行なった。陽極酸化は図10において曲線(a)で示す陽極酸化電流の減少が観察される直前で停止した。その間約8分であった。これらの基体をグループ④の基体と称することにする。

【0095】グループ④の基体について透過型電子顕微鏡を用いてその構成を解析したところ、グループ①の基体と同様に導電性表面上のアルミニウム膜はその厚さ方向に完全に酸化され、また細孔53は導電性表面には到達していなかった。そしてグループ①の基体では観察されたパスは観察されなかった。

【0096】次にグループ①及び④の基体について、細孔表面へのメッキのし易さを以下の方法で測定した。即ち $\text{C} \circ \text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 5\text{wt}\%$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3 = 2\text{wt}\%$ の水溶液中にグループ①及び④の基体を浸漬し、対向C \circ 電極との間に電位をかけて細孔中にC \circ 膜がメッキされるのに必要な電位をカロメル標準電極に対する基体の電位として測定した。その結果グループ①の基体については約-1~-1.5Vであったのに対し、グループ④では-10V以上必要であった。このことはグループ①の基体に発生していた橋状のパスが細孔底部と導電性表面との導電性の向上に重要な役割を果たしていることを示している。

【0097】(3) 上記(1)及び(2)で説明したのと同じ方法でグループ①、②及び④の基体を用意した。次に各々の基体の細孔底部に触媒超微粒子を交流電着法で作製した。細孔を作製した基体を $\text{C} \circ \text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 5\text{wt}\%$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3 = 2\text{wt}\%$ の水溶液に浸し、15Vの交流(50Hz)電圧を数秒間印加することにより図5(c)のような細孔底部にC \circ 超微粒子が電着した構造が得られた。

【0098】次に図4に示すような反応装置内でカーボンナノチューブを成長させた。まず触媒超微粒子を有する基体を反応装置中に設置し、ガス導入管45から水素

ガスを10 sccm導入して反応容器内の圧力を500 Paにした。そして赤外線ランプを点灯して基板温度を400~800℃にした。

【0099】温度が安定した後、原料ガス導入管44からメタン、エチレン、アセチレン、一酸化炭素、またはベンゼンの原料ガスを約10 sccm導入して反応容器内の圧力を1000 Paにして20分間保持した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後、基板温度を室温にしてから基板を大気中に取り出した。

【0100】取り出した基板の表面をFE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察したところ、いずれの基板も図5 (d) に示すように細孔底部の触媒超微粒子からカーボンナノチューブが成長していた。カーボンナノチューブは原料ガスや触媒超微粒子に依存して直径数nm~数10 nmであり、基板にチューブの片側を接合させた状態で、基板からの細孔に沿って垂直方向に成長していた。

【0101】ただし、メタンがソースガスの場合には、カーボンナノチューブの成長は少なかった。またベンゼンがソースガスの場合にはカーボンナノチューブの径にはバラツキがあり、太いものは細孔の直径と同程度になっていた。カーボンナノチューブの成長最適温度は、一酸化炭素、アセチレン、エチレン、ベンゼン、メタンの順に高くなった。

【0102】得られたカーボンナノチューブデバイスを特性評価するためグループ①、②及び④の各々のカーボンナノチューブデバイスを真空チャンバー内に設置し、対向電極を基板と平行で且つ基板から0.1 mm離れた位置に基板のカーボンナノチューブ形成面と対向するように設置した。そしてチャンバー内を 10^{-8} Torrに排気した後、対向電極に正の電圧を印加していき、カーボンナノチューブからの電子放出量を測定した。

【0103】また比較例として、導電性表面を有する基板の該表面上に、エタノールに分散させたカーボンナノチューブを塗布し、カーボンナノチューブ薄膜を形成した。分散量は上記グループ①、②及び④の基板及びエチレンを用いて得られるカーボンナノチューブデバイスが担持しているカーボンナノチューブとほぼ同量とし、グループ①、②及び④のカーボンナノチューブデバイスに対応するカーボンナノチューブ薄膜付の基板を用意した。次にこの基板からの電子放出量を上記の方法と同様にして測定した。

【0104】その結果、グループ①、②及び④のカーボンナノチューブデバイスに於ては、約100 V印加から放出電流が観測されはじめ、200 V印加の際の電流量は、カーボンナノチューブを単に分散させた膜と比較して1桁ほど大きかった。これはカーボンナノチューブが電極に十分接合されて、且つカーボンナノチューブが孤立して垂直方向に伸びていることが原因と考えられる。

【0105】このことから本発明のデバイスは電子放出源として優れた機能を有することが確認された。又グループ①、②及び④のカーボンナノチューブデバイス間では、電子放出量は多い順にグループ②、グループ①、グループ④であった。

【0106】(4) 上記(1)で説明したのと同じ方法でグループ①の基板を用意した。この基板を $H_2 : He = 2 : 98$ (体積比) の混合ガス中で500℃で1時間熱処理した後、上記(3)と同様にしてカーボンナノチューブデバイスを作製した。このカーボンナノチューブデバイスを用いて上記(3)と同様にして電子放出量を測定した。その結果上記(3)で測定された、グループ①の基板を用いて作製したカーボンナノチューブデバイスの電子放出量をも上回る量の電子放出が確認された。熱処理を加えた基板を用いて作製したカーボンナノチューブデバイスがこのような効果を奏する理由は明らかでないが、熱処理によってバスが還元されバスの導電性が向上したことにより、細孔内への触媒超微粒子の電着効率も上昇し、また導電性表面とカーボンナノチューブとの導電性が更に改善されたことによるものと考えられる。

【0107】実施例2

次に触媒金属と電極膜が同じ場合の製法の例を説明する。実施例1と同様に基板として清浄したSiウェハ基板を用い、RF多元スパッタリング法により、まずCo膜を基板上に膜厚0.1 μ m成膜した後、同じ装置内でターゲットをAlに変えて連続してAlを0.2 μ mの厚さに成膜してAl/Co積層膜を作製した。ここでスパッタリング条件はRF電力400 W、Ar=5 mTorr雰囲気である。

【0108】次にこの基板を0.3 Mのシュウ酸溶液に浸し、17℃に保持したまま基板を陽極に、Ptを陰極にして40 V印加しAl膜を陽極酸化した。電圧印加により最初急速にAlの表面が酸化され電流値が減少するが、その後細孔ができはじめると電流値が増大して一定値になる。Al膜の酸化が終了すると細孔が下地のCo層に到達し徐々に電流値が増大したので、この時点で陽極酸化を終了させた。この間約2分間であった。

【0109】この細孔の穴を広げるために5 wt%程度のリン酸溶液中に40分間浸した後に取り出すと表面に約50 nmの直径の細孔を有するアルミナ膜を備えた基板が得られた。またこの処理によって細孔底部に下地のCo面が露出し、触媒部分として利用できるようになった。

【0110】次にこの基板を図4に示す反応装置中に設置し、まず成長促進およびガス導入管45から水素ガスを20 sccm導入して反応容器内の圧力を500 Paにした。そして赤外線ランプを点灯して基板温度を600℃にした。

【0111】温度が安定した後、窒素でエチレンを10

%まで希釈した混合原料ガスを20 sccm導入して反応容器内の圧力を1000 Paにして20分間保持し、その後赤外線ランプを消してガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基板を大気中に取り出した。

【0112】得られた基板の表面をFE-SEMにて観察したところ、細孔部分からカーボンナノチューブが成長していたが、カーボンナノチューブの径は数10 nmと太目で、且つ成長が発生していない細孔部分も多く見られた。このことから細孔中に存在する触媒は実施例1のように超微粒子状であることが好ましいことがわかる。

【0113】得られたカーボンナノチューブデバイスの特性評価をするため、実施例1と同様に基板のCo膜に電極を付けた後、真空チャンバー内に設置し、基板と平行で且つ基板から0.1 mm離れた位置に対向電極を設置した。そしてチャンバー内を 10^{-8} Torrに排気した後、対向電極に正の電圧を印加していき、カーボンナノチューブからの電子放出量を測定した。

【0114】その結果約150 V印加時から放出電流が観測されはじめ、200 V印加時の放出電流量は実施例1の半分程度であるが、カーボンナノチューブを単に分散させた膜と比較して数倍ほど大きかった。このことから本発明のデバイスは電子放出源として十分な機能を有することが確認された。

【0115】実施例1のカーボンナノチューブを用いて作製した電子放出素子と比較して放出電流量が小さい理由は、カーボンナノチューブが電極に十分接合されているが、カーボンナノチューブ径が若干太く電界があまり集中せず、又カーボンナノチューブの成長密度が低いことが原因と考えられる。

【0116】実施例3

次に、障壁、導電性表面を構成する層及び基板を全てSiで作製したカーボンナノチューブの例を図6のプロセス概略説明図と図4の装置概略模式図を用いて説明する。

【0117】基板として低抵抗(数mm〜数100 mm Ω cm)のp型Si基板を用い、最初電極を形成するためにp型Si基板の裏面にAl膜を約1 μ m成膜してから400℃でアニールし、オーミックコンタクトを作製した。

【0118】そして基板をふっ酸=10%、アルコール=5%の水溶液中に入れ陽極とし、陰極にPtを用いて陽極化成を行った。この際裏面のAlはふっ酸溶液には触れないように設置してAl面から電極をとった。また陽極化成時の電流値は数10 mA/cm²になるよう設定した。そして陽極化成後に基板を取り出し、蒸留水およびIPAで洗浄した。この工程によりSi表面には図6(a)に示すような数nm〜数10 nmの細孔が形成され、各々の細孔はp型Siの障壁22によって互に隔離されていた。

【0119】この基板を真空蒸着機に設置して真空度 10^{-6} Torr台になるまで真空引きし、上面に抵抗加熱蒸着法によりFeを0.3 nm蒸着した。そして真空中に保つたまま基板を700℃まで加熱して蒸着膜を熱凝集させると、図6(b)のように細孔中に触媒超微粒子23が入り込んだ構造となった。

【0120】次にこの基板を図4に示す反応装置中に設置し、まずガス導入管45から水素ガスを20 sccm導入して反応容器内の圧力を500 Paにした。そして赤外線ランプを点灯して基板温度を650℃にした。温度が安定した後、エチレンを20 sccm導入して反応容器内の圧力を2000 Paにして20分間保持し、その後赤外線ランプを消してガス供給を遮断した後基板温度を室温にしてから基板を大気中に取り出しカーボンナノチューブデバイスを得た。

【0121】次に、触媒超微粒子の材料をCo、Ni或はPdに変えた以外は上記と同様にしてカーボンナノチューブデバイスを作製した。これら4種類のカーボンナノチューブデバイスの表面をFE-SEMにて観察したところ、触媒としてFe、Co及びNiを用いたデバイスについては細孔部分からのカーボンナノチューブの成長が認められたが、Pdを用いたデバイスでは細孔に於けるカーボンナノチューブの成長はほとんど見られなかった。

【0122】触媒にFe、Co及びNiを用いて作製したカーボンナノチューブデバイスの特性を評価するため、実施例1と同様に基板に電極を付けた後真空チャンバー内に設置し、基板と平行で且つ基板から0.1 mm離れた位置に対向電極を設置した。そしてチャンバー内を 10^{-8} Torrに排気した後対向電極に正の電圧を印加していき、カーボンナノチューブからの電子放出量を測定した。

【0123】その結果、約100 V印加時から電子放出が観測されはじめ、200 V印加時の放出電流量はカーボンナノチューブを単に分散させた膜と比較して10倍ほど大きかった。

【0124】これはカーボンナノチューブが電極に十分接合されており、且つ各々が分離して基板から垂直方向に伸びていることが原因と考えられる。このことから本実施例のデバイスは電子放出源として優れた機能を有することが確認された。

【0125】実施例4

次にtip型カーボンナノチューブデバイスの構成とその製法の例を、図7のプロセス概要説明図と図4の装置概略模式図を用いて説明する。

【0126】まず基板である低抵抗Siウェハース上に図7(a)のようにレジスト71(ヘキスト社製、AZ)をスピナーにより0.5〜1 μ mの膜厚で塗布し、マスクを用いてUV露光した後、露光部分を有機溶剤により剥離してレジスト上0.1〜1 μ m(サブミクロン)の

穴72を開けた。そして基体をプラズマエッチング装置に導入してレジストの穴部分からSiウェハをエッチングしてSiウェハにも穴72を作製した。このとき、エッチング条件はSF₄ ガスが5Pa、RFパワーが150W、処理時間1分であった。

【0127】次に、この基体を抵抗加熱蒸着装置に設置してレジスト層表面及びSiウェハの穴表面にCd-Ni合金（組成比1:1）を1nmの厚さに成膜した。次いでレジストをリフトオフした後、真空中500℃でアニールしてCo-Ni薄膜を熱凝集させて超微粒子化して図7(c)の触媒超微粒子73とした。

【0128】次に、この基体を図4に示す反応装置中に設置し、まずガス導入管45から水素ガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を500Paにした。そして赤外線ランプを点灯して基体温度を700℃にし、温度が安定した後、窒素90%希釈のアセチレンガスを20sccm導入して反応容器内の圧力を3000Paにして20分間保持した。そして赤外線ランプを消して、ガス供給を遮断した後基体温度を室温にしてから基体を大気中に取り出した。

【0129】得られた基体の表面をFE-SEMにて観察したところ、図7(d)に示すように穴72内の触媒超微粒子23部分からカーボンナノチューブ24が成長しており、カーボンナノチューブの直径は数nm〜数10nmであった。

【0130】得られたカーボンナノチューブデバイスを特性評価するために基板をSTM、AFM評価装置の探針部分に取り付け、電極を配線した探針とした。STM、AFM評価の結果カーボンナノチューブtip型による良好な画像が得られた。

【0131】これは障壁に囲まれたカーボンナノチューブの方向性が良好で、且つカーボンナノチューブが電極（ここでは低抵抗Si）に十分電氣的に接合されており、且つ先端が鋭利である効果と考えられる。

【0132】実施例5

次にトンネル型カーボンナノチューブデバイスの構成例を図8の模式概要図を用いて説明する。

【0133】まず高抵抗もしくは絶縁性の基体80上に電極81、82を具備し、電極81に隣接して細孔を有する障壁22のアルミナ膜が図8(b)のとおりに形成されている。

【0134】また、細孔内には触媒超微粒子23が導入され、カーボンナノチューブ24は触媒超微粒子表面から成長し、カーボンナノチューブ24は電極82上にまで到達している。また電極82上の一部には薄い絶縁層を設けておき、その上のカーボンナノチューブ24とは絶縁層87を介して接続されている。絶縁層87および障壁22上には絶縁性コート膜83が設けられている。また電極81とカーボンナノチューブ間は障壁で絶縁されており、よって電極81と電極82間は電極81-障壁

（アルミナ層）22-触媒超微粒子23-カーボンナノチューブ24-絶縁層87-電極82の順で接続されている。

【0135】上記の構成を有するデバイスを電極付けした後に液体ヘリウム中に挿入して4Kまで冷却し、電流-電圧特性を評価した。その結果電流-電圧特性には負性抵抗領域が観測された。これは本発明のデバイスが2重障壁を有しており、共鳴トンネル現象が現れた結果と考えられる。この効果を利用すれば高周波検出や発振に活用できるものと期待される。

【0136】平坦な表面に単に触媒超微粒子を高密度にシーディングし、熱分解法によりカーボンナノチューブを作製すると、1本のカーボンナノチューブは多数の触媒超微粒子をその内側、もしくは外側に接続させながら成長する確率が高くなる。

【0137】このように複数の触媒超微粒子を接続させたカーボンナノチューブの方向性はバラツキ、また太さ等の形状も均一にはならない場合が多い。このことから触媒超微粒子を各々隔離して成長させることが好ましい。

【0138】またカーボンナノチューブを電極として応用する機会が多いが、現状の技術ではカーボンナノチューブを合成した後にペースト付けや基板上にばらまいて金属を成膜する等の方法が採られている。

【0139】本発明のカーボンナノチューブデバイスは、このような合成後の電極付けを施さなくても、導電性表面とカーボンナノチューブとが導通可能に結合している構成を有している点に1つの特徴を有している。そして、このような構成を有するデバイスは導電性表面、触媒超微粒子、超微粒子を分離する障壁等の組成や形状、カーボンナノチューブの合成方法等を明細書中で述べた様に種々選択することによって作製することができる。そして本発明によれば、例えば以下の様な効果を得ることができる。

【0140】

【発明の効果】（1）電極と電氣的に接合され、且つカーボンナノチューブが互いに隔離された良好なデバイスが得られる。

（2）電子放出特性のよい電子放出デバイスが得られる。

（3）像が良好で且つ強度のあるSTMやAFM等の探針が得られる。

（4）カーボンナノチューブを利用した新規のトンネル型デバイスが得られる。

【0141】（5）特に本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスに関して、導電性表面をTi、Zr、Nb、Ta、Mo、Cu若しくはZnを含む層、特にNbを含む層で構成し、この導電性表面構成膜上にAlの陽極酸化膜、即ち細孔を備えたアルミナ膜の障壁を設けた構成は、アルミナ膜と導電性表面の密着性が良好であ

り、アルミナ膜が導電性表面との界面において剥離することがない。その為、より高品質の電子放出素子やSTM、AFM用の探針等に应用可能なカーボンナノチューブデバイスには好ましい構成となる。

【0142】(6) また基体としてp型Si等の半導体を用いた場合、p型Si表面を陽極化することでSiや酸化Siの障壁によって隔離された複数の細孔を該p型Si表面に容易に形成することができる。そしてこの細孔からカーボンナノチューブを成長させると、カーボンナノチューブは該障壁によって成長の方向が規定されるため、方向性が比較的揃ったカーボンナノチューブを有するカーボンナノチューブデバイスを低コストで形成することができる。

【0143】(7) 導電性表面とカーボンナノチューブとを触媒超微粒子を通じて電極と接続する場合、該触媒超微粒子のFe、Co及びNiから選ばれる1種類以上の金属がカーボンナノチューブの成長制御上好ましい。

(8) またカーボンナノチューブと導電性表面との電気的な接続をトンネル接合としたカーボンナノチューブデバイスは、共鳴トンネルデバイス等を作製する上で好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図1】カーボンナノチューブの構造を示す模式概略図であり、(a)は等方的なカーボンファイバー、(b)は周囲にアモルファスカーボンの付いたカーボンナノチューブ、(c)はマルチウォール(カーボン)ナノチューブ、(d)はシングルウォール(カーボン)ナノチューブを示す。

【図2】カーボンナノチューブデバイスの構成を示す模式概略図であり、(a)は基体、導電性表面を構成する層、障壁が異なる構成例、(b)は基体、導電性表面を構成する層が同一な構成例、(c)は導電性表面を構成する層、障壁が同一な構成例、(d)は基体、導電性表面を構成する層、障壁が同一な構成例を示す。

【図3】トンネル接合型カーボンナノチューブデバイスの構成を示す模式概略図であり、(a)は基体、導電性表面を構成する層、絶縁層、障壁が異なる構成例、

(b)は絶縁層が障壁の表面に存在する構成例、(c)は絶縁層が導電性表面を構成する層の一部の表面に存在する構成例、(d)は基体、導電性表面を構成する層、障壁が同一な構成例を示す。

【図4】カーボンナノチューブの成長装置の一例を示す模式概略図。

【図5】アルミナ細孔を用いた縦型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを示す概略工程図である。

【図6】Si細孔を用いた縦型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを示す概略工程図である。

【図7】tip型カーボンナノチューブデバイスの製造プロセスを示す概略工程図である。

【図8】(a)トンネル型カーボンナノチューブデバイスの一実施態様の概略平面図である。(b)は、図8(a)に示したトンネル型カーボンナノチューブデバイスのAA線断面図である。

【図9】本発明にかかるカーボンナノチューブデバイスの更に他の実施態様の概略断面図である。

【図10】種々の材料からなる導電性表面上にAl膜を形成し、このAl膜を陽極酸化させたときの陽極酸化電流の変化を示す概略図である。

【図11】図2(a)のカーボンナノチューブデバイスの形成に用い得る障壁を備えた基体の概略断面図である。

【符号の説明】

11 カーボンファイバー

12 a~12 c カーボンナノチューブ

20 基体

21 導電性表面を構成する層(導電性表面層)

22 障壁

23 触媒超微粒子

24 カーボンナノチューブ

25 半導体障壁

26 Al層

35 絶縁層

41 反応容器

42 基体

43 赤外線吸収板

44 原料ガスを導入する管

45 ガス導入管

46 排気ライン

47 赤外線ランプ

48 集光ミラー

49 赤外線透過窓

53 細孔

71 レジスト

72 穴

80 基体

81, 82 電極

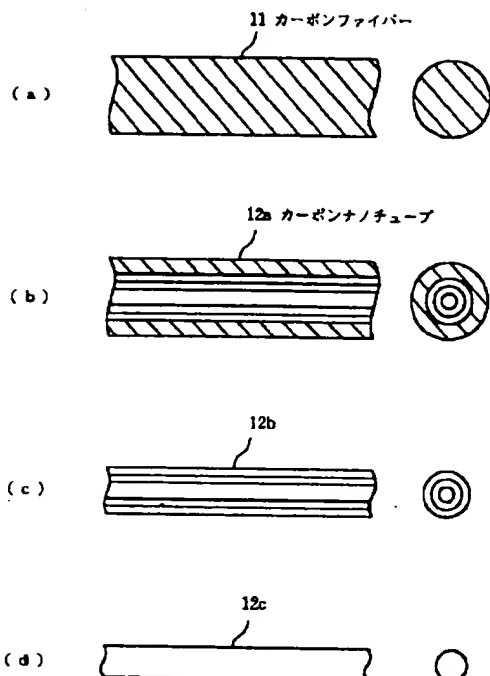
83 絶縁性コート膜

87 絶縁層

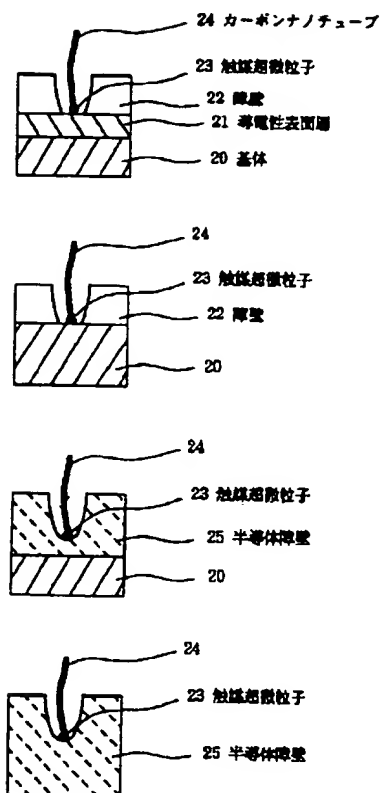
91 絶縁層

93 バス

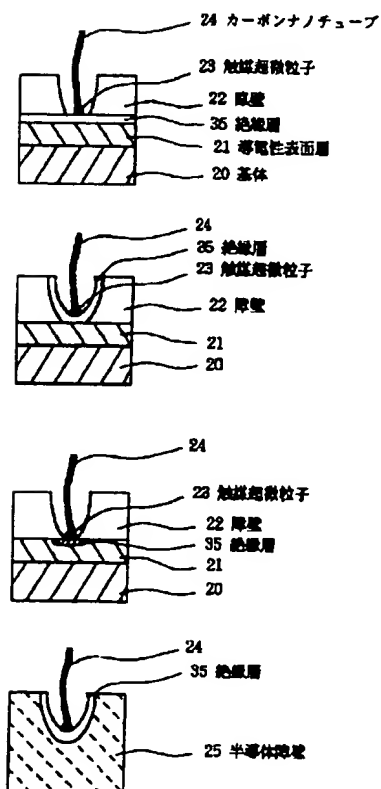
【図1】



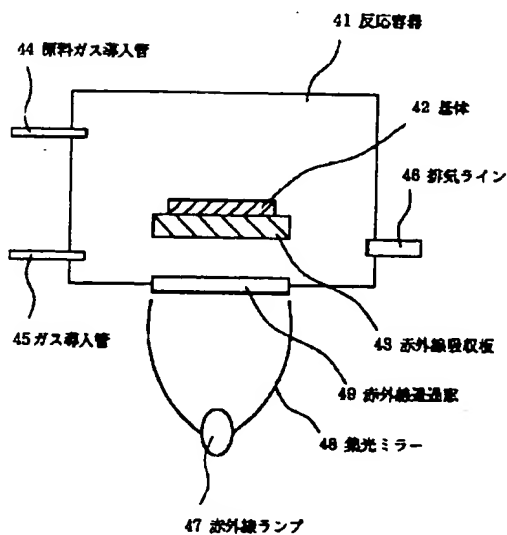
【図2】



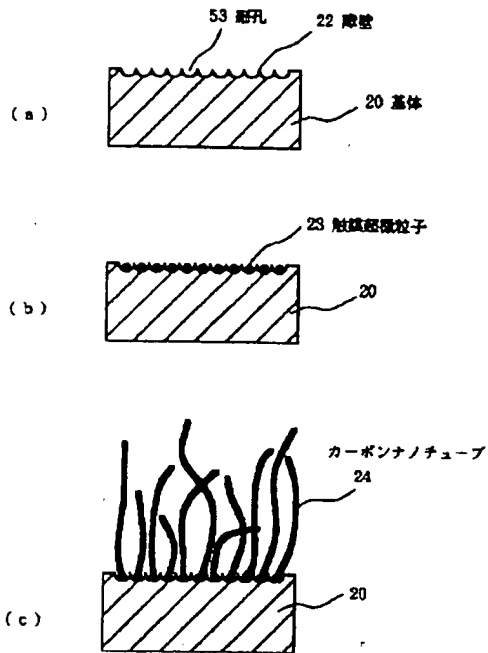
【図3】



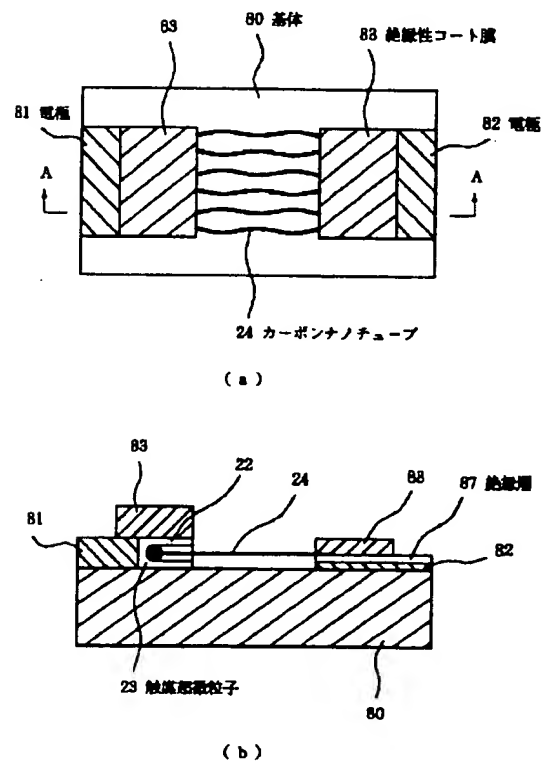
【図4】



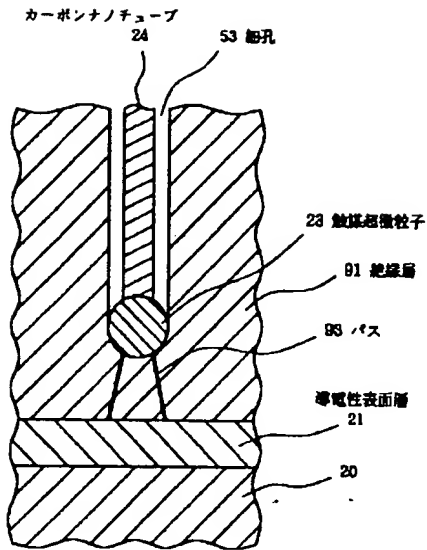
【図6】



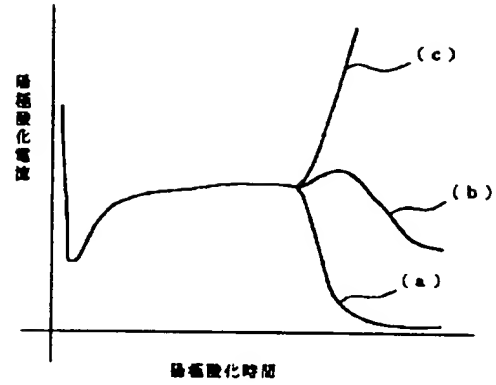
【図8】



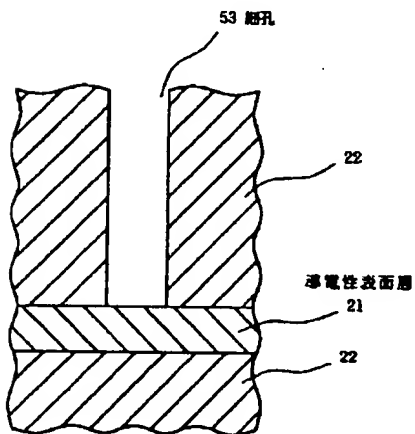
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01L 49/00
// C01B 31/02
H01B 1/04
H01L 29/06

識別記号

101

FI

H01L 49/00
C01B 31/02
H01B 1/04
H01L 29/06

Z

101F

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the carbon nanotube device using the carbon nanotube, and its manufacture method. specifically, it is related with the carbon nanotube device which can be used as a functional device which can be used as functional devices, such as the Ryoko effect device, an electron device, a micro machine device, and a biotechnology device, the electron source which used the acute nature of a carbon nanotube further and an STM (scanning tunneling microscope) probe, and an AFM (atomic force microscope) probe, and its manufacture method

[0002] Moreover, this invention relates to the electron ray discharge element used for a display, a cathode-ray tube, an emitter, a lamp, an electron gun, etc.

[0003]

[Description of the Prior Art] Although fibrous carbon is generally called carbon fiber, as for the carbon fiber used as a structural material of a size with a diameter of several micrometers or more, many kinds of processes have been studied from the former. The process produced from the raw material of a PAN (polyacrylonitrile) system or a pitch system occupies the mainstream in it now.

[0004] About the raw material which carried out spinning from the PAN fiber, isotropic pitch, and mesophase pitch, it fire-resistance-izes, and carbonizes at 800-1400 degrees C, and the outlines of this process are non-deliquesce and the method of carrying out high temperature processing at 1500-3000 degrees C. in this way, the obtained carbon fiber -- mechanical properties, such as intensity and an elastic modulus, -- excelling -- **** -- since it is lightweight, it is used for sporting goods, a heat insulator, the structure material of aerospace relation or automobile relation, etc. also as a composite material

[0005] Apart from this, the carbon nanotube discovered in recent years is the material of the shape of a tube of the size below a diameter 1 μ m, as an ideal thing, the field of a carbon 6 angle mesh becomes parallel to the shaft of a tube, it forms a pipe, and this pipe is in multiplex also with a bird clapper further. The semiconductor-bird clapper like a metal or is theoretically expected by how to connect 6 angle mesh made with carbon, and the size of a tube, and this carbon nanotube is expected as a future functional material.

[0006] Although it is general to use an arc discharge method for composition of a carbon nanotube, the laser evaporating method, a thermal decomposition method, plasma use, etc. have been studied in recent years. It outlines about the carbon nanotube developed here in recent years.

[0007] (Carbon nanotube) Although the material below a narrow 1 μ m is called common-name carbon nanotube and the carbon fiber is distinguished rather than the carbon fiber, especially a clear boundary does not have a diameter. The field of 6 angle mesh of carbon called a material almost parallel to a shaft carbon nanotube to in a narrow sense, and when amorphous carbon exists in the circumference of a carbon nanotube, it has included in the carbon nanotube.

[0008] Generally, a carbon nanotube in a narrow sense is classified further, as for the thing of the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

structure of one sheet, the tube of 6 angle mesh is called single wall nanotube (it is called SWNT for short), and what, on the other hand, consists of tubes of multilayer 6 angle mesh is called multi-wall nanotube (it is called MWNT for short). Of what structure a carbon nanotube is obtained has not yet performed generating only the carbon nanotube of the same structure, although determined to some extent by a synthetic method and conditions.

[0009] When the structure of these carbon nanotubes is summarized simply, it comes to be shown in drawing 1. The chart on the left is a type section view showing the cross section of a carbon nanotube or a carbon fiber among drawing 1 (a) - (d), and right-hand side drawing is a type section view showing the longitudinal section. 11 show a carbon fiber among drawing and 12a-12c show a carbon nanotube.

[0010] The path of the carbon fiber was large, and it was parallel to the shaft, and had the configuration as shown in drawing 1 (a) from which the cylinder-like network structure has not developed, and in the vapor phase cracking using the catalyst, although it is parallel to a shaft and the **** tube-like network structure is near the center of a tube like drawing 1 (b), the carbon of structure confused to the circumference has adhered in many cases mostly.

[0011] By the arc discharge method, as shown in drawing 1 (c), it is parallel to a shaft, the **** tube-like network structure develops into it, and the coating weight of the carbon of the shape of amorphous [surrounding] also takes the lead on it to few MWNT. Moreover, by the arc discharge method or the laser evaporating method, the tube-like network structure which is not multiplex like drawing 1 (d) progresses, and the so-called SWNT is easy to be obtained.

[0012] Three kinds are mainly used as a process of the above-mentioned carbon nanotube now. It is the vapor growth, the analogous method, arc discharge method, and the laser evaporating method in a carbon fiber. Moreover, the plasma synthesis method and the solid-phase-reaction method are learned besides these the above-mentioned three kinds.

[0013] Here, it explains briefly [below] about three typical kinds.

(1) The thermal decomposition method this gentleman method using a catalyst is almost the same as a carbon fiber vapor growth. Such a process is International by C.E.SNYDER and others. It is indicated by WO 89/07163 (International Publication Number) of Patent. Although ethylene and a propane are introduced with hydrogen into a reaction container and an ultra-fine particle is introduced simultaneously, it is indicated that the raw material which contains oxygen, such as unsaturated hydrocarbons, such as saturated hydrocarbons, such as methane, ethane, a propane, butane, a hexane, and a cyclohexane, ethylene, a propylene, benzene, and toluene, an acetone, a methanol, and a carbon monoxide, besides this is sufficient as material gas.

[0014] Moreover, as for the ratio of material gas and hydrogen, 1:20-20:1 are good, and the method of Fe, Fe, and the mixture of Mo, Cr, Ce, and Mn being recommended, and making it, as for a catalyst, adhere on a fumed (fumed) alumina is also advocated. The range of a reaction container is 550-850 degrees C, about 200 sccms have desirable material gas in which hydrogen contains 100sccm(s) and carbon per diameter of 1 inch, the flow rate of gas introduces a particle, and a carbon tube grows in 30 minutes - about 1 hour.

[0015] In this way, the diameter of the configuration of the carbon tube obtained is about 3.5-75nm, and length reaches by 5 to 1000 times the diameter. The network structure of carbon becomes parallel to the shaft of a tube, and there is little adhesion of the pyrolysis carbon of a tube outside.

[0016] Moreover, therefore, it is reported to H.Dai and others (260 "Chemical Physics Letters" 1996p 471-475) that SWNT will be generated if Mo is used as a catalyst nucleus, and it makes carbon monoxide gas into material gas and is made to react at 1200 degrees C, although generation efficiency is not good.

[0017] (2) An arc discharge method arc discharge method is first found out by Iijima, and is indicated by Nature (354 Vol. 1991p 56-58) for details. An arc discharge method is a simple method of performing DC arc electric discharge using a carbon rod electrode in the atmosphere of argon 100Torr. A carbon nanotube grows up to be a part of front face of a negative electrode with a 5-20nm carbon particle. This carbon tube is the layer structure with which the carbon mesh of a length of about 1 micrometers and the shape of a 2-50-micrometer tube lapped for the diameter of 4-30nm, and the network structure of the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

carbon is spirally formed in the shaft in parallel.

[0018] A spiral pitch is in agreement for every layer in every tube and a tube, and the distance between layers in the case of a **** intermediary cage and a multilayer tube is mostly in agreement with the distance between layers of 0.34nm and graphite. point ** of a tube -- it has already closed in the network of ** RIKABON

[0019] Moreover, T.W.Ebbesen and others has indicated the conditions which generate a carbon nanotube in large quantities by the arc discharge method to "Nature" (358 Vol. 1992p 220-222). The diameter of 9mm is used for cathode and a carbon rod with a diameter of 6mm is used for an anode plate, it installs so that it may lmm-detach and may counter in a chamber, and the arc discharge of about 18V and 100A is generated in the atmosphere of about 500 helium Torr(s).

[0020] If it is 500 or less Torrs, there will be few rates of a carbon nanotube and the whole amount of generation will decrease by at least 500 or more Torrs. If it is 500Torr(s) of optimum conditions, the rate of the carbon nanotube in a product will reach to 75%. Even if it changed injection power or used atmosphere as the argon, the rate of collection of a carbon nanotube fell. Moreover, a nanotube exists mostly near the center of the generated carbon rod.

[0021] (3) The laser evaporating method laser evaporating method was reported to "Chemical Physics Letters" (243, 1995, p49-54) by T.Guo and others, and A.Thess and others has reported generation of the shape of a rope SWNT by the laser evaporating method to "Science" (273 vol. 1996p 483-487) further. The outline of this method is as follows.

[0022] First, after installing the carbon rod which distributed Co and nickel into a quartz tube and filling Ar 500 Torrs in a quartz tube, the whole is heated at about 1200 degrees C. And NdYAG laser is condensed from the edge of the upstream of a quartz tube, and heating evaporation of the carbon rod is carried out. If it does so, a carbon nanotube will accumulate on the downstream of a quartz tube. This method is promising as a method of producing SWNT alternatively, and SWNT gathers and it has the features -- it is easy to become lobe-like.

[0023] Next, the conventional technology is explained about application of a carbon nanotube. (Application of a carbon nanotube) Although the application product of a carbon nanotube has not come out at present, the research activities towards application-ization are active. A typical example is explained briefly [below] in it.

[0024] (1) Its nose of cam is acute, and since an electron-source carbon nanotube has electrical conductivity, it has many examples of research as an electron source. W.A. deHeer and others was "Science" (Vol. 270, 1995, pl179), he refined the carbon nanotube obtained by the arc discharge method, stood it on the substrate through the filter, and was taken as the electron source. It is lcm2 although the electron source serves as a group of a carbon nanotube in this report. It is indicated that the emission current 100mA or more was stabilized by impression of the voltage of 700V, and it was obtained from area.

[0025] moreover, the place which A.G.Rinzler and others attached in the electrode one of the carbon nanotube obtained by the arc discharge method by "Science" (Vol. 269, 1995, pl550), and evaluated the property -- about 75 -- about [from the carbon nanotube which the nose of cam closed by voltage impression of V] -- it is indicated that the emission current of about 0.5microA was obtained from the carbon nanotube which lnA and the nose of cam opened

[0026] (2) STM, AFMH.Dai and others have reported the application to STM of a carbon nanotube, and AFM in "Nature" (384, 1996, pl47). The carbon nanotube was produced by the arc discharge method, and the amount of point has become SWNT with a diameter of about 5nm. A chip (tip) is thin, since it is pliant, it can observe also at the bottom of the crevice portion of a sample, and it is said that an ideal chip (tip) without chip crash (tip crash) at a nose of cam is obtained.

[0027] (3) It has reported that a several times as many hydrogen-content child as this can store hydrogen storage material A.C.Dillon and others as compared with the carbon generated from the raw material of a pitch system by using SWNT to "Nature" (386 Vol. 1997p 377-379). Although the examination to application has still started just, it is expected as hydrogen storage material, such as a hydrogen fueled car, in the future.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0028] A size and the direction of the carbon nanotube obtained in the composition and the process of a carbon nanotube of the conventional technology are quite random, and the electrode is not joined to a carbon nanotube immediately after growth. That is, a carbon nanotube must be collected and refined after composition on the occasion of use, and it must form in a specific configuration according to the form used further.

[0029] For example, when it is going to use as an electron source, A.G.Rinzler and others takes out one of a carbon fiber as shown in "Science" (Vol. 269, 1995, pl 550-1553), and pasting an electrode needs one of the two.

[0030] Moreover, Walt A.de As shown in "Science" (Vol. 270, 1995, pl179- 1180) and "Science" (268 Vol. 1995p 845 -847), after Heer and others refines the carbon nanotube produced by arc discharge, the process which makes a carbon nanotube stand on a substrate using a ceramic filter needs him. In this case, the carbon nanotube is not positively joined to an electrode. Moreover, the carbon nanotube to be used was not the device which is easy to become entangled mutually intricately and can discover the property of each carbon nanotube enough.

[0031]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is made in view of such a problem, the directivity of a carbon nanotube is high, and a metaphor is aimed at offering a carbon nanotube device with many amounts of electron emission when it uses as an electron emission element. Moreover, a carbon nanotube joins together so that it can flow on a conductive front face, and this invention sets it as other purposes to offer the manufacture method of a carbon nanotube device with the high directivity of a ***** carbon nanotube. Furthermore, this invention aims at offering a highly efficient electron emission element with many amounts of electron emission.

[0032]

[Means for Solving the Problem] And the carbon nanotube devices of this invention which can attain this purpose are the base which has a conductive front face, and a carbon nanotube device equipped with the carbon nanotube which the end has combined so that it can flow on this conductive front face, and are characterized by surrounding the bond part to the conductive front face of this carbon nanotube with the obstruction.

[0033] It is desirable to form this obstruction in the layer containing an alumina or silicon when attaining densification of the carbon nanotube combined with the conductive front face. Moreover, the obstruction containing an alumina is acquired by anodizing this aluminum, after forming an aluminum thin film for example, on this conductive front face. And it is desirable to make it consist of layers which contain at least one element chosen from titanium, a zirconium, niobium, a tantalum, molybdenum, copper, and zinc in this conductive front face, especially niobium at this time. Because, it is because it is not necessary to protect this conductive front face beforehand also at the time of the anodic oxidation of an aluminum thin film.

[0034] Moreover, the manufacture method of the carbon nanotube device which can attain the above-mentioned purpose It has the base which has a conductive front face, and the carbon nanotube which the end has combined so that it can flow on this conductive front face. The circumference of the bond part to this conductive front face of this carbon nanotube is the manufacture method of the carbon nanotube device surrounded with the obstruction. It is characterized by having the process which forms the carbon nanotube formation field mutually isolated with two or more obstructions in this conductive front face of the base which has a conductive front face, and the process which forms a carbon nanotube in this carbon nanotube formation field.

[0035] Furthermore; the electron emission element which can attain the above-mentioned purpose The electrode in the position which counters this conductive front face of a base and this base that has a conductive front face, And it has the carbon nanotube which the end has combined so that it can flow on this conductive front face on the field which is equipped with a means to impress potential between this conductive front face and this electrode, and counters this electrode of this conductive base. It is characterized by surrounding the circumference of the bond part to this conductive front face of this carbon nanotube with the obstruction.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0036] And according to such this invention, the directivity of this carbon nanotube at the time of forming a carbon nanotube on a conductive base is controlled by the obstruction, and the thing of it can be carried out with it. The electron emission element which was excellent in the electron emission characteristic as the result, and an image are good, and the carbon nanotube device used suitable for probes with intensity, such as STM and AFM, etc. can be obtained.

[0037] Moreover, when this obstruction is used as the layer containing an alumina or silicon, two or more carbon nanotubes combine with a conductive-layer front face, and the carbon nanotube device of composition of that the bond part of each carbon nanotube was mutually isolated with this obstruction can be formed efficiently. Since such a device is equipped with the isolated carbon nanotube to which directivity was equal with high density, it becomes what was suitable with the application to probes, such as an electron emission element, STM, and AFM, etc.

[0038] Furthermore, when it is made for this conductive front face to consist of layers containing at least one chosen from the titanium and the zirconium which are supported by this base, niobium, a tantalum, molybdenum, copper, and zinc, the carbon nanotube concerning this invention can be formed easily. That is, although the alumina thin film which has pore according to this anodic oxidation is formed when forming this barrier layer according to the anodic oxidation of an aluminum thin film, even if it performs anodic oxidation so that it may become this electrode front face about the bottom of this pore, the carbon nanotube which this conductive front face was not harmed and was combined with this conductive front face possible [a flow] as the result can be formed easily.

[0039] In addition, in the above-mentioned various this inventions, not only the mode that the carbon nanotube couples directly with the conductive front face as the end of a carbon nanotube has combined with the conductive front face of a base possible [a flow] but the mode in which the carbon nanotube is combined with the conductive front face by the tunnel effect possible [a flow] through the insulating layer and the mode by which the carbon nanotube is combined with the conductive front face possible [a flow] through the insulating layer including the path containing the element which constitutes a conductive front face are included.

[0040]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail.

[0041] each operative condition of the carbon nanotube device which drawing 2 (a) - (d) and drawing 3 (a) - (d) requires for an each this invention -- it is an outline cross section [like] In addition, in this invention, a carbon nanotube is the structure equipped with the structure of the shape of a cylinder which consists of material which makes carbon a principal component in part at least, and points out especially the structure whose diameter for a body is below 1μm.

[0042] In drawing 2 and drawing 3 , the layer from which 20 constitutes a base and 21 constitutes the conductive front face of a base 20, the carbon nanotube with which 24 is combined with this conductive front face possible [a flow], the catalyst ultrafine particle which 23 has between this carbon nanotube and this conductive front face, and 22 are obstructions which enclose the circumference of the bond part (root) to the conductive front face 21 of a carbon nanotube 24.

[0043] The layer 21 which constitutes the conductive front face of this base is formed on a base 20, through the catalyst ultrafine particle 23 in the front face of the layer 21 which constitutes this conductive front face, the carbon nanotube 24 is combined and a part for the bond part to the conductive front face of a carbon nanotube 24 is surrounded for drawing 2 (a) with the obstruction 22.

[0044] Base 20 self was equipped with the conductive front face, the carbon nanotube has combined drawing 2 (b) with this conductive front face through the catalyst ultrafine particle 23, and a part for the bond part to the conductive front face of a carbon nanotube 24 is surrounded with the obstruction 22.

[0045] Moreover, drawing 2 (c) is a mode which consists of semiconductor obstructions 25 with which an obstruction 22 and the layer 21 which constitutes a conductive front face consist of a semiconductor, and drawing 2 (d) is a mode which consists of semiconductor obstructions 25 with which the base 20 which has a conductive front face, and **** 22 consist of a semiconductor.

[0046] In the above-mentioned example, the junction between a carbon nanotube and a conductive front face has the Schottky barrier etc. from the ohmic junction which has taken junction enough electrically,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

and a junction property changes with the composition and the production conditions of a layer which constitute a catalyst and a conductive front face.

[0047] A carbon nanotube is joined to a conductive front face by the tunnel junction possible [a flow], and drawing 3 has shown the example by which this joint is enclosed with the obstruction 22. 35 are ***** among drawing 3.

[0048] Drawing 3 (a) has ***** 35, such as a scaling layer, on the layer 21 which constitutes the conductive front face of a base, the catalyst ultrafine particle 23 is on it, and the example the carbon nanotube has grown to be from the catalyst ultrafine particle 23 is shown. Drawing 3 (b) is an example currently formed also in the side of an obstruction in which an insulating layer 35 encloses a carbon nanotube bond part. The front face of a layer 21 where drawing 3 (c) constitutes a conductive front face is unreserved. It is the case where the insulating layer 35 is formed only in a part for the bond part of a carbon nanotube 24, and drawing 3 (d) is an example by which a base 20, a layer 21 which constitutes a conductive front face, and a semiconductor obstruction 25 with which an obstruction 22 consists of a semiconductor are consisted of, and the insulating layer 35 is formed in the front face.

[0049] Although the tunnel junction type is shown altogether and it depends for the thickness of the optimal insulating layer on driver voltage, and composition and structure of an insulating layer in these examples, 1-10nm is specifically a desirable range. Factice nm - 10nm of numbers about. A silicon oxide, titanium oxide, an alumina, etc. are mentioned as composition of an insulating layer. And an insulating layer is ***** in oxidizing a conductive front face, before forming an obstruction 22 in a conductive front face, if it is the composition of drawing 3 (a), and **. Moreover, if it is the composition of drawing 3 (b) and (c), a barrier layer 22, a conductive front face, or a conductive front face can be formed by oxidizing after formation of an obstruction 22.

[0050] Composition as shows the composition shown in this drawing 2 and drawing 3 for example to ***** , for example, drawing 9 , is also the thing of this invention within the limits. In drawing 9 , 91 is the insulating layer formed on the layer 21 which constitutes a conductive front face, and serves also as the obstruction 22 in this mode. And 53 is the pore formed into this insulating layer. And 93 is the path of the shape of a bridge which connects a conductive front face and a pore bottom. And the catalyst ultrafine particle 23 is formed in the bottom of such pore, and the carbon nanotube 24 is growing from the catalyst ultrafine particle front face perpendicularly to a base front face in accordance with the wall of pore 53. The conductivity between the catalyst ultrafine particle 23 formed in the pore bottom with a path 93 and the layer 21 which constitutes a conductive front face is improved.

[0051] The carbon nanotube device shown in drawing 9 is equipped with the composition through which the conductive front face and the carbon nanotube are made to flow through a path and a catalyst ultrafine particle and by which the bond part to the conductive front face of the carbon nanotube was enclosed with the obstruction, for example, the wall of pore, and drawing 2 and drawing 3 are other embodiments of the carbon nanotube device concerning this invention equipped with different composition.

[0052] As the base 20 was indicated in each above-mentioned embodiment to drawing 2 (a) or drawing 3 (a) - (c) or drawing 9 , and 11, in forming separately the layer 21 which constitutes a conductive front face, unless it influences by the formation conditions of a carbon nanotube, and the formation conditions (for example, conditions, such as anodic oxidation etc.) of an obstruction 22, especially the material is not limited but silicon etc. is specifically mentioned.

[0053] Moreover, in the carbon nanotube device of composition of having indicated to drawing 2 (b), (c), drawing 2 (d), or drawing 3 (d), the base which consists of semiconductors, such as p type silicon and n type silicon, for example is used suitably.

[0054] When the insulation demanded when it device-izes, the thermal resistance at the time of carbon nanotube membrane formation, etc. are taken into consideration, as for an obstruction 22, it is desirable to consist of material which makes an alumina or silicon a subject. The material which makes silicon a subject here means that at least one chosen from silicon, a silicon oxide, carbonization silicon (SiC), etc. is included. And the obstruction which consists of such material has the effect of playing the role which is forming so that the bonding site to the conductive front face of a carbon nanotube may be surrounded,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

for example, guides the growth direction at the time of carbon nanotube growth.

[0055] Thus, in order to produce the barrier layer which encloses the bond part to the conductive front face of a carbon nanotube, it can form also by the general patterning methods, such as a general photolithographic process and an electron beam lithography. Moreover, the bond part to the conductive front face of each carbon nanotube of the conductive front face in which the carbon nanotube is formed with high density is surrounded with an obstruction, and when obtaining the carbon nanotube device of composition (refer to drawing 5) as each bond part was isolated by the barrier layer, silicon or a silicon oxide obtained by the anodization of the alumina obtained according to the anodic oxidation of aluminum (aluminum) or silicon (Si) is suitably used for an obstruction.

[0056] The anode oxidation method of aluminum is the method of using aluminum as cathode for an anode plate, Pt, etc. in the solution of oxalic acid, impressing about [40V] voltage, and oxidizing the front face of aluminum. By this method, the pore whose diameters are several nm - 10nm of numbers on the surface of aluminum is obtained, and a front face oxidizes simultaneously and serves as an alumina.

[0057] For example, after forming an aluminum thin film in a conductive front face, this aluminum thin film is anodized and the carbon nanotube device concerning this invention can be obtained by growing up a carbon nanotube from this conductive front face into the pore formed in the oxide film on anode (alumina film) of aluminum at this time. At this time, it is desirable to constitute from a layer containing at least one element chosen from titanium (Ti), a zirconium (Zr), niobium (Nb), a tantalum (Ta), molybdenum (Mo), copper (Cu), and zinc (Zn) in a conductive front face, especially a layer which consists of Nb.

[0058] That is, when a conductive front face is formed with such a material, the pore formed in an alumina film in the case of the anodic oxidation of aluminum does not disappear, or it does not exfoliate from a conductive front face. Moreover, it excels also in the thermal resistance to the elevated temperature at the time of the carbon nanotube membrane formation performed behind.

[0059] Moreover, when a conductive front face is formed with such a material, and after the oxidization end of aluminum film continues anodic oxidation, as shown in drawing 9 , the path 93 containing the material which constitutes the conductive front face of the shape of a bridge which connects the pars basilaris ossis occipitalis and the conductive front face of pore 53 can be formed into the alumina film which exists between pore 53 and the layer 21 which constitutes a conductive front face. And since this path 93 is raised in the conductivity between the pars basilaris ossis occipitalis of pore 53, and a conductive front face, when applying the carbon nanotube device concerning this invention to an electron emission element, it is desirable. [of especially the thing used for a conductive front face as the above-mentioned material]

[0060] Moreover, in a fluoric acid solution, the anodization of Si uses Si substrate as an anode plate, uses platinum as cathode, and it is severall.0 mA/cm². It is the method of passing current, and as shown in drawing 6 by this method, two or more pores isolated by ** by silicon or the silicon oxide can be formed in Si substrate front face.

[0061] Conductive silicon substrates (p type Si etc.) can be prepared as a base there, the pore which carried out anodization of this conductive silicon-substrate front face, and was isolated by silicon or the silicon oxide can be formed, and the carbon nanotube device concerning this invention can be obtained by growing up a carbon nanotube from the bottom of this pore.

[0062] As described above, when forming a carbon nanotube in the pore obtained by the anodic oxidation of aluminum, and the anodization of Si, it is desirable to form the ultrafine particle of a catalyst in a pore bottom, i.e., a conductive front face, and to grow up a carbon nanotube into this catalyst ultrafine particle front face. As an example of the material which can be used as a catalyst, iron (Fe), cobalt (Co), or nickel (nickel) is mentioned, for example.

[0063] The range 1nm - 10nm of whose particle diameters is 2-50nm especially as size of a catalyst ultrafine particle is desirable. Such a material and the catalyst of size can make the path of a carbon nanotube the size excellent in for example, electron emission efficiency.

[0064] As the method to the pore of such a catalyst ultrafine particle to embed, for example, an alternating current electrodeposition process is used effectively. For example, what is necessary is just to

THIS PAGE BLANK (USPTO)

impress the alternating current (50Hz) voltage before and behind 15V between this conductive front face and a counterelectrode in solution of 3 = 2% of H₃ BO(s) CoSO₄ and 7H₂ O=5%, if it is the case where Co ultrafine particle is produced. According to this method, a catalyst ultrafine particle can be introduced also into the small pore formed, for example of the anodic oxidation of aluminum.

[0065] The method of carrying out the vacuum evaporatio_n of Fe, Co, or the nickel to the conductive front face which has pore and an obstruction, for example as other methods of introducing a catalyst ultrafine particle into pore, and carrying out the heat condensation of this vacuum evaporatio_n film is mentioned.

[0066] Thus, the method of heat-treating a base as a method of growing up a carbon nanotube, in the gas atmosphere which added others, dilution gas, growth promotion gas, etc., for example is effective in the conductive front face in which it was surrounded with the conductive front face surrounded with the obstruction formed, or the obstruction, and the catalyst was prepared. [material gas] Many of gas which contains carbon as material gas can be used.

[0067] For example, the benzonitrile containing the element of the methane which consists only of carbon and hydrogen, ethane, a propane, butane, a pentane, a hexane, ethylene, acetylene, benzene, toluene, a cyclohexane, etc. and others, an acetone, ethyl alcohol, methyl alcohol, a carbon monoxide, etc. are mentioned.

[0068] Although a raw material desirable in these changes a little with composition and growth temperature of the kind of base, a growth nucleus, etc., or pressures, an impurity does not enter [the direction of the raw material which consists of carbon, hydrogen, and oxygen] easily.

[0069] Moreover, when it thinks from the point of growth at the low temperature of a carbon nanotube, ethylene, acetylene, and a carbon monoxide are desirable. Although hydrogen is mentioned as growth or growth promotion gas, since it is dependent on material gas, composition of reaction temperature and a growth nucleus, etc., there may not be the effectiveness of hydrogen especially. Moreover, dilution gas is effective to ease the toxicity and explosivity of the case where growth is too quick, and material gas, and inert gas, nitrogen, etc., such as an argon and helium, are mentioned.

[0070] Next, the manufacture method of the carbon nanotube device concerning this invention shown in drawing 5 sticks like 1 operative condition, and it explains in detail.

[0071] Drawing 5 is process drawing showing the manufacture process of the vertical-mold carbon nanotube device which used alumina pore. First, as shown in drawing 5 (a), aluminum film is formed, without taking out into air on Si wafer substrate, after forming the film which makes a principal component Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, Cu, or Zn. The serial sputtering method by the sputtering system which has two or more targets as this membrane formation method, for example is mentioned.

[0072] Next, although the front face of aluminum will oxidize at first and current value will decrease as shown in drawing 10 if the voltage of 40V is impressed by using Pt as cathode, using a base as an anode plate, dipping a base in the oxalic acid solution of 0.3M, and holding it at 17 degrees C, in order to anodize aluminum, with formation of the pore accompanying oxidization of aluminum film, current value increases and becomes fixed. Then, an end of oxidization of aluminum film changes current value depending on the material which constitutes a conductive front face. For example, as a layer which constitutes a conductive front face, when Ti, Zr, Nb, Ta, or Mo is used, as shown in drawing 10 (a), anodic oxidation current shows reduction. On the other hand, when the layer which constitutes a conductive front face is formed by Cu or Zn, as shown in drawing 10 (b), once anodic oxidation current increases, it shows reduction. And it is possible to manufacture the structure for carbon nanotube devices shown for any of drawing 2 , drawing 3 , and drawing 9 being by selection of the material which constitutes a conductive front face, and control of the halt time of anodic oxidation.

[0073] For example, a conductive front face is constituted from Ti, Zr, Nb, Ta, or Mo. When the anodic oxidation of aluminum film formed in this conductive front face is stopped just before an anodic oxidation current curve falls, As shown in drawing 5 (b), the aluminum layer 26 formed in the conductive front face oxidizes altogether in the thickness direction, and serves as an alumina. Moreover, pore 53 cannot reach up to the conductive front face 21, but can obtain the structure in which an alumina exists by the thickness of about 1-10nm between the bottom of pore 53, and a conductive front face.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

And this structure can be used as the structure for carbon nanotube devices by which the obstruction 22 and the insulating layer 35 were constituted from same material in the carbon nanotube device of drawing 3 (b) which a carbon nanotube and a conductive front face come to flow by the tunnel effect.

[0074] Moreover, a conductive front face is constituted from Ti, Zr, Nb, Ta, or Mo, and when the anodic oxidation of aluminum film formed in this conductive front face is stopped after an anodic oxidation current curve began to fall, as shown in drawing 9, a path 93 can be formed between a conductive front face and the pars basilaris ossis occipitalis of pore 53. As a result of material analysis, it turns out that the material which constitutes a conductive front face, i.e., Ti, Zr, Nb, and Ta, Mo, and oxygen are included, and this path 93 can raise the conductivity between a conductive front face and pore sharply by formation of this path. Consequently, improvement in the efficiency of electrodeposition of the catalyst particle to pore and conductive large improvement between the conductive front face when forming a carbon nanotube in pore further and a carbon nanotube can be aimed at.

[0075] The phenomenon which passes aluminum portion to which elution into the electrolytic solution of an alumina took place at the pore bottom in process in which pore is formed of the anodic oxidation of aluminum film although the reason a path is formed here is not clear, and anodic oxidation of the aluminum ion was carried out by electric field with oxidization of aluminum at an anodic oxidation interface (interface of an alumina and aluminum), and is pulled out in the electrolytic solution is observed. If anodic oxidation is continued from this after the anodic oxidation of aluminum film is completed, it will be thought that the operation which is going to pull out the material (for example, Ti, Zr, Nb, Ta, or Mo etc.) from which anodic oxidation arrives even at a conductive front face, and constitutes a conductive front face in the electrolytic solution through the alumina layer of a pore bottom arises. And oxides, such as Ti, Zr, Nb, Ta, or Mo, are chemically stable, and in order not to dissolve in the electrolytic solution easily, it is thought that it remains as a path in the alumina of a pore bottom.

[0076] By the way, when annealing processing is performed for the structure in which the path was formed under the atmosphere of hydrogen gas, inert gas or hydrogen gas, and inert gas, it is possible to raise further the conductivity between the conductive front face of this structure and pore 53. Although the reason the conductivity between the conductive front face of this structure and pore 53 is improved more by this annealing processing is not clear, it is thought that it is because a path is returned.

[0077] And much more conductive improvement between the conductive front face of this structure and pore 53 is the desirable process of adopting, especially when applying the carbon nanotube device which is raised and starts [much more] this invention in the conductivity between the conductive front face after raising the electrodeposited efficiency of the catalyst ultrafine particle of pore pars-basilaris-ossis-occipitalis HE and forming a carbon nanotube in pore, and this carbon nanotube to an electron emission element. In addition, as temperature of annealing, 200-1100 degrees C and time have 5 - 60 desirable minutes.

[0078] Furthermore, a conductive front face is constituted from Cu or Zn, and when anodic oxidation is stopped after anodic oxidation current began to fall, as shown in drawing 11, the structure to which pore 53 arrived even at the conductive front face is obtained. And this structure can be used as the structure for carbon nanotubes which the carbon nanotube coupled directly with the conductive surface exposed surface as shown in drawing 2 (a).

[0079] In the structure concerning each mode described above here, pore can also extend the diameter by being immersed into an about [5wt%] phosphoric-acid solution.

[0080] Subsequently, a carbon nanotube device as shown in drawing 2, drawing 3, or drawing 9 is obtained by growing up a carbon nanotube device from the catalyst ultrafine particle front face which embedded the catalyst ultrafine particle into pore using said method, and was embedded into pore.

[0081] Growth of a carbon nanotube can be performed using a reactor as shown in drawing 4. Drawing 4 is explained here. 41 in drawing 4 is a reaction container, a base and 43 are infrared-absorption boards and 42 is also playing a role of a base electrode holder. 44 is a pipe which introduces material gas, such as ethylene, and it is desirable to be arranged so that the material gas concentration near a base may become uniform. 45 is a gas introduction pipe which introduces dilution gas, such as reaction promotion gas, such as hydrogen, and helium, and it is arranged near the aperture so that it may be useful also to

THIS PAGE BLANK (USPTO)

prevention of the infrared transparency aperture 49 blooming cloudy with decomposition of material gas.

[0082] 46 is the exhaust air line of gas and is connected to the turbo molecular pump or the rotary pump. 47 is an infrared lamp for substrate heating, and 48 is a condensing mirror for collecting infrared radiation to an infrared absorption efficiently. Although omitted drawing, the thermocouple which measures the temperature of the vacuum gage which acts as the monitor of the pressure in a container, or a base is incorporated.

[0083] You may be equipment of not only the equipment explained, of course here but the electric furnace type which heats the whole from the exterior. For example, 10sccm introduction of the ethylene is carried out from the material gas introduction pipe 44, 10sccm introduction of the hydrogen is carried out from the gas introduction pipe 45 of growth promotion gas and dilution gas, the pressure in a container is set to 1000Pa, a base is made into 700 degrees C by the infrared lamp, and it is made to react to material gas for 60 minutes in growth of an actual carbon nanotube.

[0084] Thus, although the path of the carbon nanotube obtained is dependent on the path of a catalyst ultrafine particle, or other reaction conditions, it has a diameter several nm - submicron, for example, and length becomes several 10nm - 10 micrometers of numbers. Moreover, since one end of a tube has already combined with the conductive front face of a base possible [a flow], it is convenient for especially application of probes, such as a field electron emission and STM, the vibrator of quantum device and a micro machine, various electrodes, etc. Moreover, carbon is chemically stable and can use also as reforming on eye a high intensity hatchet and the front face of a base.

[0085]

[Example] Hereafter, this invention is explained more to a detail using an example.

[0086] Si wafer substrate which has the clean surface as an example 1 (1) base was prepared, and Ti was formed in thickness of 100nm by the RF sputtering method on this Si wafer front face. Sputtering conditions were set to RF power:400W and Ar partial-pressure-of-gas:5mmTorr. After forming Ti, within the same equipment, the target was changed into aluminum, aluminum film was formed in thickness 1μm on the same sputtering conditions, and the base shown in drawing 5 (a) was produced.

[0087] Moreover, the base which has the laminated structure shown in drawing 5 (a) like the above was produced except having changed Ti thin film into Zr, Nb, Ta, Mo, Cu, Zn, Pd, or Au thin film.

[0088] The base was used as the anode plate, Pt was used as cathode, flooding with the oxalic acid solution of 0.3M respectively, and holding these bases at 17 degrees C, the voltage of 40V was impressed, and anodic oxidation of aluminum was performed. Although the front face of aluminum oxidized quickly at first by voltage impression and anodic oxidation current decreased as shown in drawing 10, when aluminum film oxidizes and pore began to be formed, current value came to show an almost fixed value. Then, anodic oxidation was stopped, after current value decreased quickly, as the curve (a) showed each base which used as Ti film, Zr film, Nb film, Ta film, and Mo film the layer which constitutes a conductive front face to drawing 10. It was for about 10 minutes in the meantime. These bases will be called the base of group ** here.

[0089] Moreover, about each base which used as Cu film and Zn film the layer which constitutes a conductive front face, as the curve (b) of drawing 10 showed, once current value went up, when it fell, anodic oxidation was stopped. It was about 10 minutes in the meantime. These bases will be called the base of group ** here.

[0090] Furthermore, about each base which used as Pd film and Au film the layer which constitutes a conductive front face, as shown in the curve (c) of drawing 10, after current value increased quickly, anodic oxidation was stopped. It was about 10 minutes in the meantime. These bases will be called the base of group ** here.

[0091] Next, when the composition was analyzed about the base of above-mentioned group **, **, and ** using the transmission electron microscope, as the base of group ** was shown in drawing 9, the aluminum film on a conductive front face oxidized completely in the thickness direction, and pore 53 had not arrived at a conductive front face. And it was checked that the path of the shape of a bridge containing the metal (for example, Ti, Zr, Nb, Ta, or Mo) which constitutes a conductive front face is

THIS PAGE BLANK (USPTO)

formed between a conductive front face and a pore pars basilaris ossis occipitalis.

[0092] About the base of group **, having arrived even at the conductive front face, as aluminum film on a conductive front face oxidizes completely in the thickness direction and pore was shown in drawing 2 (a) was checked.

[0093] Moreover, about the base of group **, although aluminum film of a conductive front face oxidized, pore had disappeared. Although the reason to which pore disappeared is not clear, it is thought that the conductive front face reacted with the electrolytic solution, the high current occurred, oxygen gas etc. occurred at that time, and pore has been destroyed.

[0094] (2) The layered product shown in drawing 5 (a) in which Ti film, Zr film, Nb film, Ta film, and Mo film were formed on Si wafer base front face was produced like the above (1). The base was used as the anode plate, Pt was used as cathode, flooding with the oxalic acid solution of 0.3M respectively, and holding these bases at 17 degrees C, the voltage of 40V was impressed, and anodic oxidation of aluminum was performed. Anodic oxidation stopped, just before reduction of the anodic oxidation current shown with a curve (a) in drawing 10 was observed. It was about 8 minutes in the meantime. These bases will be called the base of group **.

[0095] When the composition was analyzed using the transmission electron microscope about the base of group **, the aluminum film on a conductive front face oxidized completely in the thickness direction like the base of group **, and pore 53 had not arrived at a conductive front face. And the observed path was not observed in the base of group **.

[0096] Next, about the base of group ** and **, the ease of carrying out of plating to a pore front face was measured by the following methods. That is, potential required to plate Co film in pore CoSO_4 and $7\text{H}_2\text{O}=5\text{wt}\%$, the base of group ** and ** being immersed into $\text{H}_3\text{BO}_3=2\text{wt}\%$ solution, and applying potential between opposite Co electrodes was measured as potential of the base to a calomel normal electrode. In group **, it was or more [-10] V need to as a result having been abbreviation-1--1.5V about the base of group **. This shows that the role with the bridge-like path important for conductive improvement with a pore bottom and a conductive front face generated in the base of group ** is played.

[0097] (3) The base of group **, **, and ** was prepared by the same method as the above (1) and (2) explained. Next, the catalyst ultrafine particle was produced by the alternating current electrodeposition process to pore **** of each base. The base which produced pore was dipped in $\text{H}_3\text{BO}_3=2\text{wt}\%$ solution $\text{CoSO}_4.7\text{H}_2\text{O}=5\text{wt}\%$, and the structure which Co ultrafine particle electrodeposited at the pore bottom like drawing 5 (c) was acquired by impressing the alternating current (50Hz) voltage of 15V for several seconds.

[0098] Next, the carbon nanotube was grown up within the reactor as shown in drawing 4 . The base which has a catalyst ultrafine particle first was installed into the reactor, 10sccm introduction of the hydrogen gas was carried out from the gas introduction pipe 45, and the pressure in a reaction container was set to 500Pa. And the infrared lamp was turned on and base temperature was made into 400-800 degrees C.

[0099] After temperature was stabilized, about 10 sccm introduction of the material gas of methane, ethylene, acetylene, a carbon monoxide, or benzene was carried out from the material gas introduction pipe 44, and the pressure in a reaction container was set to 1000Pa, and was held for 20 minutes. And after erasing the infrared lamp, intercepting gas supply and making substrate temperature into the room temperature, the base was taken out in the atmosphere.

[0100] When the front face of the taken-out base was observed in FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope:field emission scanning electron microscope), as any base was shown in drawing 5 (d), the carbon nanotube was growing from the catalyst ultrafine particle of a pore bottom. Depending on material gas or the catalyst ultrafine particle, carbon nanotubes are the diameter of several nm - 10nm of numbers, and where one side of a tube is joined to a substrate, they were growing perpendicularly along with the pore from a substrate.

[0101] However, when methane was source gas, there was little growth of a carbon nanotube. Moreover, when benzene is source gas, there is variation in the path of a carbon nanotube, and the thick thing was

THIS PAGE BLANK (USPTO)

of the same grade as the diameter of pore. The growth optimum temperature of a carbon nanotube became high in order of a carbon monoxide, acetylene, ethylene, benzene, and methane.

[0102] In order to carry out characterization of the obtained carbon nanotube device, the carbon nanotube device of group **, **, and ** was installed in the vacuum chamber, and it installed so that the position which was parallel to the base and separated the counterelectrode from the base 0.1mm might be countered with the carbon nanotube forming face of a base. And after exhausting the inside of a chamber to 10⁻⁸Torr, positive voltage is impressed to the counterelectrode and the amount of electron emission from a carbon nanotube was measured.

[0103] Moreover, as an example of comparison, on this front face of the base which has a conductive front face, the carbon nanotube which ethanol was made to distribute was applied and the carbon nanotube thin film was formed. Variance considered as the amount of said mostly with the carbon nanotube which the carbon nanotube device obtained using the base and ethylene of above-mentioned group **, **, and ** is supporting, and prepared the base with a carbon nanotube thin film corresponding to the carbon nanotube device of group **, **, and **. Next, the amount of electron emission from this base was measured like the above-mentioned method.

[0104] consequently -- in the carbon nanotube device of group **, **, and ** -- about -- the emission current began to be observed from 100V impression, and the amount of current at the time of being 200V impression was large about 1 figure as compared with the film which only distributed the carbon nanotube. It is considered to be the cause that the carbon nanotube was enough joined to the electrode, and the carbon nanotube was isolated, and this is extended perpendicularly.

[0105] It was checked from this that the device of this invention has the function which was excellent as a source of electron emission. Moreover, between the carbon nanotube devices of group **, **, and **, the amounts of electron emission were group **, group **, and group ** at many order.

[0106] (4) The base of group ** was prepared by the same method as having explained above (1). It is this base H2 : After heat-treating at 500 degrees C in the mixed gas of helium=2:98 (volume ratio) for 1 hour, the carbon nanotube device was produced like the above (3). The amount of electron emission was measured like the above (3) using this carbon nanotube device. The electron emission of the amount also exceeding the amount of electron emission of the carbon nanotube device produced using the base of group ** measured above (3) as a result was checked. Although the reason the carbon nanotube device produced using the base which added heat treatment does such an effect so is not clear, when the path was returned and the conductivity of a path improved with heat treatment, it is thought that it is because the electrodeposited efficiency of the catalyst ultrafine particle into pore also went up and the conductivity of a conductive front face and a carbon nanotube has been improved further.

[0107] The example of a process when an electrode layer is the same as a catalyst metal the secondary example is explained. After carrying out thickness 0.1μm membrane formation of the Co film on a base first by the RF plural sputtering method using Si wafer substrate which carried out clarification as a base like the example 1, the target was changed into aluminum within the same equipment, aluminum was continuously formed in thickness of 0.2 micrometers, and the Al-/Co cascade screen was produced. Sputtering conditions are RF power 400W and Ar=5mTorr atmosphere here.

[0108] Next, the base was used as the anode plate, Pt was used as cathode, dipping this base in the oxalic acid solution of 0.3M, and holding at 17 degrees C, it impressed 40V, and aluminum film was anodized. Although the front face of aluminum oxidizes quickly at first by voltage impression and current value decreases, if pore begins to be made after that, current value will increase and it will become constant value. Since pore reached Co layer of a ground and current value increased gradually after oxidization of aluminum film was completed, anodic oxidation was terminated at this time. It was for about 2 minutes in the meantime.

[0109] In order to extend the hole of this pore, after dipping for 40 minutes into an about [5wt%] phosphoric-acid solution, when it took out, the base which equipped the front face with the alumina film which has pore with a diameter of about 50nm was obtained. Moreover, by this processing, Co side of a ground can be exposed to a pore bottom, and it can use now as a catalyst portion.

[0110] Next, it installed into the reactor which shows this base to drawing 4 , 20sccm introduction of the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

hydrogen gas was first carried out from growth promotion and the gas introduction pipe 45, and the pressure in a reaction container was set to 500Pa. And the infrared lamp was turned on and base temperature was made into 600 degrees C.

[0111] After it carried out 20sccm introduction of the mixed material gas which diluted ethylene with nitrogen to 10% after temperature was stabilized, and it set the pressure in a reaction container to 1000Pa, and having held for 20 minutes, erasing the infrared lamp after that, intercepting gas supply and making substrate temperature into the room temperature, the base was taken out in the atmosphere.

[0112] Although the carbon nanotube was growing from the pore portion when the front face of the obtained base was observed in FE-SEM, many pore portions which the paths of a carbon nanotube are several 10nm and eye **, and growth has not generated were also seen. The catalyst which exists in pore from this is understood that it is desirable that it is an ultrafine particle-like like an example 1.

[0113] In order to carry out characterization of the obtained carbon nanotube device, after attaching an electrode to Co film of a base like an example 1, it installed in the vacuum chamber, and it was parallel to the substrate and the counterelectrode was installed in the position separated from the substrate 0.1mm. And after exhausting the inside of a chamber to 10-8Torr, positive voltage is impressed to the counterelectrode and the amount of electron emission from a carbon nanotube was measured.

[0114] As a result, the emission current began to be observed from the time of abbreviation 150V impression, and although the amount of emission currents at the time of 200V impression was the half grade of an example 1, it was about several times larger as compared with the film which only distributed the carbon nanotube. It was checked from this that the device of this invention has function sufficient as a source of electron emission.

[0115] Although, as for the reason nil why the amount of emission currents is small, the carbon nanotube is enough joined to the electrode as compared with the electron emission element produced using the carbon nanotube of an example 1, electric field seldom concentrate [the diameter of a carbon nanotube] thickly a little, and it is considered to be the cause that the growth density of a carbon nanotube is low.

[0116] The example of the carbon nanotube which produced all of the layer and base which constitute an example 3 next an obstruction, and a conductive front face by Si is explained using process outline explanatory drawing of drawing 6 , and the equipment ***** type view of drawing 4 .

[0117] Using the p type Si substrate of the low resistance (several mm - number 100mmomegacm) as a base, in order to form an electrode at first, after forming about 1 micrometers of aluminum films at the rear face of a p type Si substrate, it annealed at 400 degrees C, and the ohmic contact was produced.

[0118] And the base was put in into solution (fluoric acid =10% and alcoholic =5%), it considered as the anode plate, Pt was used for cathode, and anodization was performed. Under the present circumstances, aluminum on the back was installed so that a fluoric acid solution could not be touched, and it took the electrode from aluminum side. Moreover, the current value at the time of anodization is several 10 mA/cm². It set up so that it might become. And the base was taken out after anodization and it washed in distilled water and IPA. The pore of several nm as shown in Si front face according to this process at drawing 6 (a) - 10nm of numbers was formed, and each pore was isolated by ** with the obstruction 22 of p type Si.

[0119] Vacuum length was carried out until it installed this base in the vacuum deposition machine and became a degree of vacuum 10-6Torr base, and 0.3nm of Fe(s) was deposited by the resistance heating vacuum deposition on the upper surface. And when a base is heated to 700 degrees C with ** maintained into a vacuum and the heat condensation of the vacuum evaporatio film was carried out, it became the structure to which the catalyst ultrafine particle 23 entered into pore like drawing 6 (b).

[0120] Next, it installed into the reactor which shows this base to drawing 4 , 20sccm introduction of the hydrogen gas was first carried out from the gas introduction pipe 45, and the pressure in a reaction container was set to 500Pa. And the infrared lamp was turned on and base temperature was made into 650 degrees C. After it carried out 20sccm introduction of the ethylene, and it set the pressure in a reaction container to 2000Pa, after temperature was stabilized, and having held for 20 minutes, erasing the infrared lamp after that, intercepting gas supply and making substrate temperature into the room

THIS PAGE BLANK (USPTO)

temperature, the base was taken out in the atmosphere and the carbon nanotube device was obtained.

[0121] Next, the carbon nanotube device was produced like the above except having changed the material of a catalyst ultrafine particle into Co, nickel, or Pd. Although growth of the carbon nanotube from a pore portion was accepted about the device using Fe, Co, and nickel as a catalyst when the front face of these four kinds of carbon nanotube devices was observed in FE-SEM, in the device using Pd, most growth of the carbon nanotube in pore was not seen.

[0122] In order to evaluate the property of the carbon nanotube device which used and produced Fe, Co, and nickel for the catalyst, after attaching an electrode to a base like an example 1, it installed in the vacuum chamber, and it was parallel to the substrate and the counterelectrode was installed in the position separated from the substrate 0.1mm. And after exhausting the inside of a chamber to 10⁻⁸Torr, positive voltage is impressed to the counterelectrode, and the amount of electron emission from a carbon nanotube was measured.

[0123] about [consequently,] -- electron emission began to be observed from the time of 100V impression, and the amount of emission currents at the time of 200V impression was large about 10 times as compared with the film which only distributed the carbon nanotube

[0124] It is considered to be the cause that the carbon nanotube is enough joined to the electrode, and each dissociated, and this is perpendicularly extended from the base. It was checked from this that the device of this example has the function which was excellent as a source of electron emission.

[0125] Process outline explanatory drawing of drawing 7 and the equipment outline diagram of drawing 4 are used, and the composition and the example of a process of a tip type carbon nanotube device are explained to the 4th example.

[0126] After applying the resist 71 (the Hoechst A.G. make, AZ) by 0.5-1-micrometer thickness by the spinner like drawing 7 (a) on the low resistance Si wafer which is a base first and carrying out UV exposure using a mask, the exposure portion was exfoliated by the organic solvent and the 0.1-1 micrometer (submicron) hole 72 was made on the resist. And the base was introduced into the plasma etching system, Si wafer was *****ed from a part for the hole of a resist, and the hole 72 was produced also to Si wafer. At this time, etching conditions are SF₄. Gas was 5Pa and RF power was 150W, and processing-time 1 minute.

[0127] Next, this base was installed in resistance heating vacuum evaporation equipment, and the Cd-nickel alloy (composition ratio 1:1) was formed in the thickness of 1nm to the resist layer front face and the hole front face of Si wafer. Subsequently, after carrying out the lift off of the resist, it anneals at 500 degrees C among a vacuum, and the heat condensation of the Co-nickel thin film was carried out, and it ultrafine-particle-ized and considered as the catalyst ultrafine particle 73 of drawing 7 (c).

[0128] Next, it installed into the reactor which shows this base to drawing 4, 20sccm introduction of the hydrogen gas was first carried out from the gas introduction pipe 45, and the pressure in a reaction container was set to 500Pa. And after turning on the infrared lamp, making base temperature into 700 degrees C and stabilizing temperature, 20sccm introduction of the acetylene gas of 90% dilution of nitrogen was carried out, and the pressure in a reaction container was set to 3000Pa, and was held for 20 minutes. And the infrared lamp was erased, and after intercepting gas supply and making substrate temperature into the room temperature, the base was taken out in the atmosphere.

[0129] When the front face of the obtained base was observed in FE-SEM, as shown in drawing 7 (d), the carbon nanotube 24 was growing from catalyst ultrafine particle 23 portion in a hole 72, and the diameters of a carbon nanotube were several nm - 10nm of numbers.

[0130] In order to carry out characterization of the obtained carbon nanotube device, the substrate was attached in the probe portions of STM and AFM evaluation equipment, and the electrode was made into the probe which wired. STM and the good picture depended on a carbon nanotube tip type as a result of AFM evaluation are acquired, and it is ****.

[0131] The directivity of the carbon nanotube surrounded by the obstruction is joined sufficiently electrically [a carbon nanotube] to an electrode (here low resistance Si) good, and this is considered to be the effect that a nose of cam is sharp.

[0132] The ** type schematic diagram of drawing 8 is used, and the example of composition of a

THIS PAGE BLANK (USPTO)

tunneled type carbon nanotube device is explained to the 5th example.

[0133] Electrodes 81 and 82 are first provided on the high resistance or insulating base 80, and it is formed as the alumina film of the obstruction 22 which adjoins an electrode 81 and has pore is drawing 8 (b).

[0134] Moreover, the catalyst ultrafine particle 23 was introduced in pore, the carbon nanotube 24 grew from the catalyst ultrafine particle front face, and the carbon nanotube 24 has reached even on an electrode 82. Moreover, the thin insulating layer is prepared in the part on an electrode 82, and it connects through the insulating layer 87 in the carbon nanotube 24 on it. The insulating coat film 83 is formed on the insulating layer 87 and the obstruction 22. Moreover, it insulates with the obstruction between the electrode 81 and the carbon nanotube, and, therefore, connects between the electrode 81 and the electrode 82 in order of the electrode 81-obstruction (alumina layer) 22-catalyst ultrafine particle 23-carbon nanotube 24-insulating-layer 87-electrode 82.

[0135] After carrying out electrode attachment of the device which has the above-mentioned composition, it inserted into liquid helium and cooled to 4K, and the current-voltage characteristic was evaluated. As a result, the negative resistance region was observed by the current-voltage characteristic. The device of this invention has the double obstruction and this is considered to be the result in which the resonance tunnel phenomenon appeared. If this effect is used, it is expected that it is applicable to RF detection or an oscillation.

[0136] If seeding of the catalyst ultrafine particle is only carried out to a flat front face with high density and a carbon nanotube is produced by the thermal decomposition method, the probability of growing up while one carbon nanotube connects many catalyst ultrafine particles to the inside or an outside will become high.

[0137] Thus, as for the directivity of the carbon nanotube to which two or more catalyst ultrafine particles were connected, configurations, such as variation and a size, do not become uniform in many cases, either. It is desirable to isolate respectively and to grow up a catalyst ultrafine particle from this.

[0138] Moreover, with the present technology, although a carbon nanotube is applied in many cases as an electrode, after compounding a carbon nanotube, it scatters on paste attachment or a substrate and the method of forming a metal is taken.

[0139] Even if the carbon nanotube device of this invention does not give electrode attachment after such composition, it has one feature at the point of having the composition which has combined the conductive front face and the carbon nanotube possible [a flow]. And the device which has such composition is producible by choosing many things, as composition of the obstruction which separates a conductive front face, a catalyst ultrafine particle, and an ultrafine particle, the synthetic method of a configuration and a carbon nanotube, etc. were described in the specification. And according to this invention, the following effects can be acquired, for example.

[0140]

[Effect of the Invention] (1) The good device from which it was electrically joined to the electrode, and the carbon nanotube was isolated mutually is obtained.

(2) The good electron emission device of the electron emission characteristic is obtained.

(3) Probes in which an image is good and intensity has it, such as STM and AFM, are obtained.

(4) The new tunneled type device using the carbon nanotube is obtained.

[0141] (5) The composition which consisted of a layer which includes a conductive front face for Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, Cu, or Zn, especially a layer containing Nb about the carbon nanotube device concerning especially this invention, and established the obstruction of the oxide film on anode of aluminum, i.e., the alumina film equipped with pore, on this conductive surface composition film has the good adhesion of an alumina film and a conductive front face, and an alumina film does not exfoliate in an interface with a conductive front face. For the reason, it becomes desirable composition at a carbon nanotube device applicable to a more nearly quality electron emission element, the probe for STM and AFM, etc.

[0142] (6) Moreover, when semiconductors, such as p type Si, are used as a base, two or more pores isolated with Si or the obstruction of Oxidization Si can be easily formed in this p type Si front face by carrying out anodization of the p type Si front face. And if a carbon nanotube is grown up from this

THIS PAGE BLANK (USPTO)

pore, the carbon nanotube device in which a carbon nanotube has the carbon nanotube to which directivity was comparatively equal since the direction of growth is prescribed by this obstruction can be formed by the low cost.

[0143] (7) When connecting a conductive front face and a carbon nanotube with an electrode through a catalyst ultrafine particle, 1 or more kinds of metals chosen from Fe, Co, and nickel of this catalyst ultrafine particle are desirable on growth control of a carbon nanotube.

(8) Moreover, the carbon nanotube device which made the tunnel junction electric connection between a carbon nanotube and a conductive front face is desirable when producing a resonance tunnel device etc.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)